CONTRIBUTION A L'ÉTUDE

DES

EAUX MINÉRALES

SULFURÉES SODIQUES

N° 498

SYNTHÈSE

Présentée à l'École supérieure de pharmacie de Montpellier

LE JUILLET 1891

PAR

G. BELUGOU

Né à Montpellier (Hérault)

PRÉPARATEUR A L'ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE MONTPELLIER

LAURÉAT DES TRAVAUX PRATIQUES

1re année (1885), 2e prix

2e année (1886), mention honorable

Pour obtenir le Diplôme de Pharmacien de 1re classe

MONTPELLIER

IMPRIMERIE CENTRALE DU MIDI

(Hamelin Frères)

1891

ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE MONTPELLIER

Professeurs

MM.

J.-E. DIACON (I.P. ✿), DIRECTEUR	*Chimie générale.*
F. JEANJEAN (I. P. ✿).....	Chimie analytique et Toxicologie.
L. SOUBEIRAN ✠✠✠✠.....	*Pharmacie.*
L. COURCHET (A. ✿).....	Histoire naturelle des médicaments. / Botanique.
N.....	*Physique.*

Cours complémentaires et auxiliaires

MM.

COURCHET, Professeur.....	*Organographie.*
MASSOL, chargé du cours.....	*Physique.*
GAY, Agrégé, chargé du cours..	*Matière médicale.*
ASTRE, chargé du cours.....	*Chimie minérale.*
GAY, Agrégé.....	*Pharmacie galénique.*
IMBERT, chargé du cours.....	*Minéralogie et Hydrologie.*

Agrégés

MM. G. MASSOL (A. ✿).
F. GAY (A. ✿)
C. ASTRE (A. ✿), chargé des fonctions.

Secretaire : H. GOT (I. P. ✿).
Secrétaire honoraire : F.-J. BLAISE (I. P. ✿).

NOTA.— L'École de pharmacie n'accepte la responsabilité d'aucune des opinions émises par les candidats dans les Thèses ou Synthèses qui lui sont présentées.

A MON PÈRE ET A MA MÈRE

A MA SŒUR

A TOUS MES PARENTS

G. BELUGOU.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546012_0009

A M. LE PROFESSEUR F. JEANJEAN

Professeur de chimie analytique et de toxicologie à l'École supérieure de pharmacie de Montpellier.

Hommage de reconnaissance.

A MES MAITRES

A MES AMIS

G. BELUGOU.

INTRODUCTION

Les eaux minérales sulfureuses sodiques appartiennent presque toutes à la région des Pyrénées, et se trouvent, comme nous le montre l'étude géologique de ce massif, limitées à sa partie centrale, c'est-à-dire à la partie constituée par les terrains d'origine la plus ancienne.

L'importance thérapeutique de ces eaux ne nous paraît pas avoir besoin de démonstration; elles s'adressent à la cure de maladies fort graves pour la plupart, et leurs résultats n'ont jamais été contestés.

Nous avons eu l'occasion, pendant nos études de clinique médicale dans les hôpitaux, de les voir employer par nos Maîtres de Montpellier.

Les bons effets que nous avons pu observer nous ont engagé à les étudier au point de vue de leur composition chimique. Le médecin a tout intérêt à connaître les éléments constitutifs de chaque source, chacune d'elles s'adressant plus particulièrement à un groupe de maladies, et leur emploi thérapeutique s'expliquant en partie par leur composition chimique différente.

Nous pensons aussi qu'une étude des méthodes employées pour doser leurs éléments constitutifs, et des altérations que leur font subir le contact de l'air et le transport, peut avoir quelque utilité pour le pharmacien. En sa qualité de chimiste,

il peut avoir à analyser des sources nouvelles et donner son avis sur leur emploi.

Après avoir expliqué ce qui nous a conduit à nous occuper de cette question, nous allons tâcher de montrer, en étudiant la série des classifications des eaux minérales, publiées par les divers auteurs, que de longtemps date la connaissance des eaux sulfureuses et leur différenciation des autres sources; cela grâce à l'odeur caractéristique d'œufs pourris qu'elles répandent.

Les premières classifications des eaux minérales, n'étant basées que sur leur température, comprenaient simplement trois classes : les eaux froides, les eaux tièdes et les eaux chaudes ; il ne pouvait y être question d'eaux sulfureuses.

Les premiers, Pline et, d'après lui, Vitruve parlent de sources sulfureuses.

Depuis, tous les auteurs qui ont essayé de grouper les diverses sources minérales reconnaissent un groupe d'eaux sulfureuses ou sulfurées : ce sont : Charles Leroy, Monnet, Raulin, Bergmann, et enfin Duchamoy (1780), qui donne le premier une classification assez complète. Ce dernier auteur reconnaît même des eaux sulfureuses simples et des eaux martiales sulfureuses, celles-ci se distinguant par la présence du fer.

En 1782, Fourcroy admet des eaux sulfureuses simples et des eaux sulfureuses gazeuses. Bouillon-Lagrange (1810) n'en fait qu'un groupe unique.

Osann (1829) les subdivise en sulfureuses alcalino-muriatiques, sulfureuses alcalino-salines, sulfureuses salino-terreuses, et sulfureuses salino-ferrugineuses.

La première classification, nettement basée sur l'élément chimique prédominant, date de la publication de l'*Annuaire des eaux minérales de France* en 1851. Les eaux sulfurées unies aux sulfatées y forment une classe subdivisée suivant la base en quatre groupes : eaux sodiques, calciques, magnésiennes, ferrugineuses. C'est la première fois que les eaux sulfurées sodiques sont séparées des calciques.

Enfin, M. Durand-Fardel, dans sa classification, admet les deux groupes de sulfureuses sodiques et calciques.

C'est aussi la division reproduite dans les éditions contemporaines de l'*Annuaire des eaux minérales.*

Nous avons l'intention d'étudier seulement les eaux minérales sulfureuses sodiques; ce sont en effet les plus employées, surtout en boisson, par le malade hors de la station balnéaire; elles forment de plus, comme nous l'avons déjà indiqué, un groupe géographique limité et compact.

Nous subdiviserons cette étude en huit parties :

1° Aperçu géologique de la région des Pyrénées. Origine des eaux sulfureuses sodiques ;

2° Étude de leur composition ;

3° Sulfhydrométrie ;

4° Dosage des monosulfure, sulfhydrate, polysulfure et hyposulfite. Méthodes générales d'analyse des eaux sulfureuses;

5° De la matière organique et organisée contenue dans ces eaux ;

6° Des altérations qu'elles subissent ;

7° Nomenclature des principales sources ;

8° Essai thérapeutique;

Tel est le plan du travail que nous soumettons à la bienveillance de nos Juges ; nous n'avons pas la prétention d'avoir fait œuvre originale, nous avons voulu simplement résumer et grouper ce que l'on peut savoir sur les eaux sulfureuses sodiques.

Avant d'entrer en matière, je suis heureux de pouvoir adresser l'hommage de ma reconnaissance à tous mes Maîtres de l'École de Montpellier.

Que mon Maître, M. le professeur Jeanjean, veuille bien accepter la dédicace de ce travail comme un faible gage de mon attachement, en retour de l'intérêt et de la sympathie qu'il me témoigne journellement.

Je remercie M. le professeur Soubeiran de l'obligeance avec laquelle il a mis à ma disposition les nombreuses notes qu'il possède sur le sujet que nous étudions ; que MM. Massol et Astre, professeurs agrégés, reçoivent aussi l'assurance de ma gratitude pour les conseils qu'ils m'ont sans cesse prodigués dans le cours de mes études.

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE

DES

EAUX MINÉRALES

SULFURÉES SODIQUES

I

Aperçu géologique de la région des Pyrénées

La partie centrale de la chaîne des Pyrénées, où se trouvent les sources sulfureuses sodiques que nous voulons étudier, est constituée par du terrain *primitif*. Comme son nom l'indique, la formation de ce terrain a précédé les formations sédimentaires et l'absence de tout être organisé est une des caractéristiques de ces formations.

Le terrain *primitif* se compose d'une partie massive, *granitique*, et d'une partie stratifiée ou schistoïde, que l'on appelle *cristallophylienne*.

Les roches qui constituent le terrain *granitique* sont : le *granite* (avec ses variétés *syénite* et *protogyne*), la *pegmatite* et le *gneiss*.

Le granite est formé de *feldspath-orthose*, de *quartz* et de *mica*.

Les feldspaths sont des minéraux formant un groupe assez vaste. Ils sont constitués par du silicate d'alumine uni à une base alcaline : potasse, soude, ou alcalino-terreuse : chaux. Le *feldspath-orthose*, qui nous occupe, est un feldspath potassique ; on le rencontre en grande quantité dans le massif pyrénéen.

Le *quartz*, qui est de la silice pure, se retrouve aussi dans les mêmes régions.

Le *mica*, qui peut être considéré comme un silicate d'alumine, de fer et de potasse, constitue l'élément le moins massif, mais le plus visible des roches granitiques, sa structure feuilletée le rendant facilement reconnaissable. Il existe aussi dans la *pegmatite*, le *gneiss* et le *micaschiste*.

Tels sont les trois éléments essentiels du granit et des roches massives qui en dérivent : la *syénite* et la *protogyne*. La *pegmatite* ne forme guère que des veines et des filons dans les masses de granit, alors que ce dernier se trouve en amas considérables.

Tandis que certains granits sont très durs et très résistants, puisqu'on retrouve encore intacts des monuments de la plus haute antiquité constitués par cet élément, d'autres sont très friables et se désagrègent sous l'influence des intempéries pour former un sable grossier. Dans les massifs montagneux où se trouvent le granit, des blocs énormes se divisent en fragments volumineux qui, en s'éboulant et s'accumulant en certains points, forment ce qu'on appelle des *chaos* ; on en retrouve plusieurs dans les Pyrénées.

A côté du granite, nous avons une espèce particulière de roche où le gneiss s'unit à lui pour former le *granite-gneiss*. Le plus souvent dans les terrains granitiques on voit le granit former des amas isolés au milieu du granite-gneiss,

qui constitue l'état le plus général du terrain granitique.

L'autre partie du terrain primitif, que l'on désigne sous le nom de *cristallophylienne*, s'éloigne par sa disposition de la précédente en revêtant l'aspect stratifié des roches sédimentaires, et s'en rapproche par les éléments minéralogiques qui la constituent.

On ne trouve pas dans ces parties des cailloux, du sable ou des débris organiques et les séries de couches ne sont pas très nettes. On trouve les éléments cristallophyliens au-dessus des éléments granitiques qu'ils recouvrent sur les bords des massifs et le flanc des montagnes à leur cime.

Les roches que l'on rencontre dans le terrain cristallophylien sont par ordre de superposition le *gneiss*, le *micaschiste* et le *talcschiste*.

Le *gneiss* forme la couche inférieure, le feldspath et le mica en sont les éléments constitutifs et essentiels avec le quartz comme élément accessoire. Nous avons dit plus haut ce que sont le feldspath et le mica.

Comme le granit, le gneiss a des aspects variés, les uns contiennent beaucoup de quartz et rappellent alors tout à fait le granit, tandis que certains autres, extrêmement schisteux, peuvent être considérés comme une variété feldspatique du schiste micacé.

Le *micaschite*, composé de mica et de quartz, se trouve au-dessus du gneiss ; le mica qui le constitue est en minces lamelles, la roche a alors l'aspect cristallin, ou encore il forme des feuillets ondulés ; quant au quartz, il est disposé en ganglions ou nodules plus ou moins volumineux qu'entoure le mica.

Le *talcschiste* est une roche analogue à la précédente, où le talc, qui est un silicate de magnésie, remplace le mica. On rencontre tout d'abord au-dessus du micaschiste des couches mêlées de cet élément et du suivant, le talcschiste, mais ce

dernier finit par se trouver isolé en formant un étage spécial. Le talcschiste revêt plusieurs aspects, suivant la proportion des deux corps qui le constituent. Si le quartz l'emporte, la roche n'aura pas l'aspect brillant et le toucher onctueux que le talc apporte comme caractère propre; de plus, la couleur et la nature variable du talc forment tout autant de variétés spéciales de talcschistes.

Il ne nous reste à parler, comme éléments du terrain primitif, que de deux roches subordonnées que l'on y trouve, ce sont le *quartz* et le *calcaire*.

La première, qui se rencontre dans le talcschiste et le micaschiste, peut passer au *quartzite* par sa prédominance marquée dans les deux premières.

Quant au calcaire, il forme des assises de marbre d'aspect cristallin, blanc ou coloré par des métaux; il est en assises isolées ou même uni au gneiss.

Le terrain primitif est accidenté par des plissements, des failles; les roches éruptives s'y trouvent aussi; ces roches sont les granites ordinaires et porphyroïdes : la *pegmatite* et le *porphyre*. On trouve beaucoup de filons métallifères.

Nous terminerons ce rapide aperçu de la constitution du terrain primitif en disant un mot de sa distribution géographique.

En Europe, c'est lui qui constitue le massif des principales chaînes de montagnes. En France, il se trouve, dans le ballon des Vosges, la chaîne des Pyrénées et le massif central. On le rencontre encore dans les Alpes.

Avant de passer outre, nous devons ajouter quelques mots sur les autres terrains qui se retrouvent dans les Pyrénées et forment le revêtement du terrain primitif qui en est en quelque sorte la charpente.

Le *terrain de transition* joue un rôle principal. L'étage inférieur est du *terrain cambrien* avec des schistes cristallins; on trouve au-dessus des schistes ardoisiers, des roches

rubanées (barégiennes) et des calcaires gris ou noirs formant le *terrain silurien*. L'étage *dévonien* est aussi représenté par des schistes argileux, des calcaires amygdalins (griottes et verts de Campan).

Le *terrain jurassique* se retrouve dans les Pyrénées, où dominent le *lias supérieur* et divers calcaires. Le calcaire s'est même transformé en certains points en marbre statuaire (marbre de Saint-Béat, d'Arguenos, de Sost). Les roches éruptives ont soulevé en plusieurs points le terrain jurassique et l'ont traversé même.

Le *terrain crétacé* est représenté aussi dans les Basses-Pyrénées, près de Bayonne, dans les Hautes-Pyrénées, aux cirques de Gavarnie et de Troumouse.

On retrouve au-dessus un *terrain épicrétacé*, étage inférieur du *terrain tertiaire éocène*, qui forme la cuirasse extérieure des Pyrénées.

Cet aperçu rapide de la géologie des Pyrénées nous permettra d'aborder la question de l'origine des eaux sulfureuses sodiques. Ces eaux, d'après la position géographique des diverses sources, doivent être rapportées à la région centrale du massif pyrénéen, à celle qui est constituée essentiellement par du terrain primitif avec ses éléments feldspath-orthose, mica, quartz, talc, etc.

DE L'ORIGINE GÉOLOGIQUE DES EAUX SULFUREUSES SODIQUES

Les divers auteurs qui se sont occupés de ces eaux minérales et de leur origine géologique ont émis chacun une opinion différente. Nous allons tout d'abord indiquer les principales.

Ch. Sainte-Claire Deville explique la formation du sulfure de sodium que contiendrait les eaux sulfurées sodiques de la façon suivante :

Tout d'abord, par l'action simultanée de l'acide carbonique et de la vapeur d'eau sur les roches qui constituent les montagnes où ces eaux prennent naissance, il se formerait une eau thermale alcaline ; cette eau rencontrant des courants souterrains d'acide sulfhydrique, il y aurait réaction exprimée par la formule :

$$CO^3Na^2 + H^2S = SNa^2 + CO^2 + H^2O.$$

On aurait donc émission d'acide carbonique et formation de monosulfure de sodium.

On peut objecter tout d'abord à cette théorie que les roches qui constituent le massif des Pyrénées, où nous trouvons les eaux sulfurées sodiques, sont toutes à base potassique : ce sont des feldspaths orthoses.

Donc, au lieu d'avoir des eaux carbonatées sodiques, qui réagiraient sur l'acide sulfhydrique, on devrait avoir des eaux carbonatées potassiques, et alors ce ne serait pas du sulfure de sodium qui se formerait, mais du sulfure de potassium. De plus, les eaux n'émettent pas à la source une quantité d'acide carbonique assez considérable pour confirmer cette opinion.

D'ailleurs, dans les Pyrénées, nous ne trouvons aucune trace de terrains volcaniques, il n'y a pas de fumerolles, pas de dégagement d'acide sulfureux ni sulfhydrique visible. Il faudrait, pour admettre la présence de basaltes, de trachytes sodiques, que les couches profondes fussent absolument différentes de celles de la surface.

Pour M. Frémy, du sulfure de carbone pourrait prendre naissance dans le sein de la terre, ce sulfure de carbone réagirait sur les silicates alcalins et terreux, pour donner du sulfure de silicium.

L'eau décomposerait ce sulfure de silicium en acide sulfhydrique et en acide silicique. A son tour l'acide sulfhydrique,

agissant sur les roches, donnerait le sulfure de sodium que nous trouvons dans les eaux minérales.

Par cette théorie, M. Frémy explique la grande quantité de silice que nous trouvons dans presque toutes les eaux sulfurées sodiques.

L'objection de la présence des roches potassiques et non sodiques dans le massif des Pyrénées est aussi bien de mise ici que contre la théorie précédente de Sainte-Claire Deville.

La théorie de M. Filhol a été émise par MM. Boullay et O. Henry. Ces deux savants veulent attribuer une origine unique à toutes les eaux sulfurées sodiques ou calciques.

En effet, Fontan, avant eux, divisait les eaux sulfureuses en eaux naturelles et accidentelles, se basant sur ce que les secondes proviendraient de la réduction du sulfate de calcium.

Les premières sortiraient des terrains primitifs (granit, gneiss, etc.) et les secondes des terrains de transition, secondaires ou tertiaires (calcaires gris, schistes argileux, argiles, etc.). Plusieurs autres caractères différencient ces deux groupes, la thermalité pour le premier groupe, la présence de sels calcaires et magnésiens pour le second, ainsi que l'odeur de l'hydrogène sulfuré qui serait à l'état de liberté dans les eaux sulfureuses accidentelles.

Telle est l'opinion de Fontan que M. O. Henry a combattue (1). Pour lui, on doit appeler eaux accidentelles des eaux non sulfurées à la source, qui le deviendraient ensuite pour une cause quelconque. Fontan cite l'eau de Loëche (Valais), qui, sulfatée au griffon, contiendrait dans les piscines du sulfure provenant de la réduction du sulfate par l'action désoxygénante de la matière sébacée du corps des baigneurs, qui séjournent parfois plus de huit heures dans l'eau.

Nous ne trouvons pas dans les Pyrénées des terrains dont

(1) *Journal de pharmacie et de chimie,* 3e série, tome II.

la nature permette d'expliquer la formation spontanée des eaux sulfurées sodiques.

O. Henry admet la réduction du sulfate de soude qu'il trouve dans les terrains voisins des terrains primitifs, terrains contenant de la houille, du chlorure et du sulfate de sodium.

M. Filhol a repris cette opinion dans ses *Études sur les eaux minérales des Pyrénées.*

La théorie paraît être confirmée par l'analyse, les eaux les plus sulfurées étant les moins sulfatées, et en même temps les plus chlorurées. M. Filhol a observé la présence de la matière organique dans toutes les eaux sulfurées et a constaté que les sources voisines qui ne contiennent pas de matière organique sont sulfatées au lieu d'être sulfurées. De plus, si on fait bouillir une certaine quantité de cette eau, et si on l'abandonne à elle-même après avoir hermétiquement bouché la vase qui la contient, il se forme une quantité notable de sulfure.

Citons, pour mémoire, l'opinon de M. Maumené, qui admet que les eaux des Pyrénées sont minéralisées par les schistes ardoisiers de ces montagnes, schistes contenant un sulfure double de fer et de sodium.

Enfin, se rattachant à la théorie de M. Ossian Henry, qui pense que les sulfates contenus dans le sol sont transformés en sulfures, nous devons citer les expériences faites par divers auteurs.

Les premières en date sont celles de M. Plauchud, pharmacien à Forcalquier, qui écrivait en 1877 (1) :

« Des expériences nombreuses qui durent depuis plus de quatre mois permettent de croire que ce n'est pas sous l'influence de la matière organique que les eaux sulfatées se sulfurent, mais de matières *organisées vivantes*, agissant à la

(1) *Journal de pharmacie et de chimie,* 4e série, t. XXV (*Comptes rendus de l'Académie des sciences,* t. LXXXIV, 1877).

manière de ferments; la sulfuration des eaux serait ainsi le résultat chimique d'une fonction vitale. Le ferment ne serait autre que les germes vivants, dont on ne connaît pas encore l'origine qui se trouvent dans les eaux et qui, arrivés au contact de l'air, se transforment en sulfuraires, barégine, glairine, etc. »

Pour arriver à prouver ce qu'il avance, M. Plauchud introduit dans trois ballons de même capacité une solution de sulfate de chaux.

Il ajoute dans le premier diverses matières organiques hydrocarbonées; dans le second et le troisième des sulfuraires.

On a eu le soin de laver au préalable ces sulfuraires, qui proviennent de bassins où séjournent les eaux sulfureuses, jusqu'à ce que l'on n'ait plus dans les eaux de lavage ni réaction ni odeur.

Un des ballons est fermé à la lampe après ébullition pour tuer les germes et les conferves (sulfuraires).

Si les matières organiques avaient le pouvoir de transformer le sulfate en sulfure, on devrait obtenir dans les trois ballons de l'eau sulfureuse ; or l'expérience démontre que le liquide du ballon contenant les sulfuraires vivantes est le seul qui donne les réactions du sulfure.

Dans le ballon contenant les matières hydrocarbonées, l'eau s'est simplement corrompue.

Il faudrait donc admettre que la présence de matières organisées *vivantes* est nécessaire à la production d'eau sulfureuse.

Dans le chapitre que nous consacrons à l'étude des matières organiques des eaux sulfurées, nous citerons les recherches (postérieures à celles-ci) de MM. Etard et Olivier (1) et de M. Vinogradsky (2).

(1) *Comptes rendus de l'Académie des sciences,* t. XCV, 1882.
(2) *Journal de pharmacie et de chimie,* 5e série, t. XVIII.

M. Plauchud a continué ses recherches sur la production des sulfures. Pour lui, ces matières organisées agiraient comme de véritables ferments anaérobies. Sous l'eau, elles emprunteraient aux éléments salins, aux sulfates, l'oxygène nécessaire à leur existence.

En 1883, le même auteur a pu obtenir du soufre provenant de sulfuraires (1). Ayant pris des lames de gypse bien planes, il y avait creusé des sillons, puis les avait accouplées deux à deux. Il remplissait ces sillons de sulfuraires lavées, et lutait le bord des lames. Après un certain temps, en défaisant un de ces couples, il y trouva des points jaunes. Ces *corpuscules* donnèrent les réactions chimiques, physiques et cristallographiques du soufre. M. Plauchud estime que les dépôts naturels de sulfures pourraient s'expliquer par cette action curieuse de certaines algues qui vivent en produisant du soufre.

Récemment, M. Crouzel, pharmacien à La Réole, a publié le résumé d'expériences sur la transformation des sulfates en sulfures par la levure de bière, qui agirait comme *levure sulfhydrogène*, ainsi qu'il l'appelle.

Dans des ballons, il place de la levure (*Saccharomyces cerevisiæ*) ou du *Saccharomyces ellipsoideus*), avec une certaine quantité de plâtre (20 grammes) et d'eau (250 grammes).

Au bout d'un certain temps d'exposition à une température de 30° à 40°, il constate la présence de sulfure, et la levure de bière est transformée en une matière plus ou moins glaireuse, rappelant par son aspect la *barégine* ou la *glairine* des eaux sulfureuses.

Ce phénomène de réduction ne se produirait, d'après M. Crouzel, qu'en présence de plâtre impur, renfermant des phos-

(1) *Journal de pharmacie et de chimie*, 5e série, t. VII.
(2) *Journal de pharmacie et de chimie*, 5e série, t. XXIII, 1891.

phates, et du fer, nécessaires à la vie de la levure. Rien de semblable ne se présenterait avec du sulfate de chaux pur ou du sulfate de soude.

Nous avons essayé de reproduire le phénomène.

Une première série de ballons, contenant du plâtre et de la levure, a été placée dans une étuve à température constante à 35°. Nous n'avions pas stérilisé le contenu des ballons, ni les ballons eux-mêmes. Après quinze jours, le bacille de la putréfaction (*Bacillus amylobacter*) s'était développé, avait vécu au dépens de la levure : par le nitroprussiate de soude nous avons pu constater, dans un des ballons, la formation de sulfure.

Cela ne peut nous étonner, le phénomène de la putréfaction suffisant à expliquer cette réduction des sulfates.

Une deuxième série de ballons (stérilisés par le séjour d'une heure dans une étuve à 180°) contenant le premier du plâtre gris, le deuxième du sulfate de chaux pur et du phosphate de chaux avec de l'eau bouillie, après un nouveau séjour d'une heure dans l'étuve à 180°, ont été ensemencés avec une petite quantité de levure de bière, au moyen d'un fil de platine rougi préalablement.

Après dix jours de séjour dans l'étuve à 35°, nous n'avons observé aucune trace de sulfure. Aucun des ballons ne répandait l'odeur de la putréfaction. Dans cette seconde série d'expériences, nous n'avions pas ajouté à nos cultures d'aliment pour la levure.

Nous avons alors recommencé nos expériences en substituant à l'eau bouillie le liquide de Raulin (1), afin de fournir à la levure des matières propres à entretenir son développement.

(1) Liquide complexe à base de sucre candi, contenant différents sels, surtout à base potassique. — Voir: Beauregard et Galippe, *Guide pratique de micrographie,* 1888, p. 333.

Nous avons eu le soin de stériliser toujours et les liqueurs et les ballons.

Voici les résultats obtenus après avoir laissé les ballons pendant vingt-cinq jours dans une étuve à 35°.

Premier ballon. — Liquide Raulin et sulfate de chaux pur.

Le liquide, examiné au microscope, montre la présence de cellules de levure en voie de végétation extrêmement active.

On observe des ramifications abondantes en voie de bourgeonnement. La culture est pure, il n'y a ni bactéries ni moisissures.

Pas de trace de sulfure constatée aux réactifs.

Second ballon. — Liquide Raulin et plâtre gris.

Au microscope, on constate l'absence de levure. Par suite d'une stérilisation insuffisante, des moisissures se sont développées en grand nombre; on observe de nombreux mycéliums de mucédinée.

Pas de sulfure formé.

Troisième ballon. — Eau bouillie et sulfate de chaux pur.

Nous n'avons pas trouvé de levures. Il y a des bactéries en grande quantité.

Pas plus de sulfure que dans les deux premiers ballons.

Ces quelques expériences nous permettent de tirer les conclusions suivantes :

1° La levure de bière mise en présence de sulfate de chaux pur ne peut vivre.

2° Quand on lui fournit des aliments elle végète parfaitement, mais ne se transforme pas, ce qui était à prévoir d'après les études antérieures faites par Pasteur.

3° Dans ces conditions, la levure ne fournit pas de sulfure avec les sulfates.

4° On peut expliquer la formation des sulfures par l'action des bactéries de la putréfaction qui peuvent se produire dans les cultures.

Ces conclusions paraissent confirmées par les résultats obtenus par M. Crouzel.

Ce dernier a bien voulu nous adresser un peu de sa *levure sulfhydrogène*.

Le liquide qui la contient répand une odeur très sensible d'hydrogène sulfuré.

Ce liquide est opaque, laiteux, avec des flocons d'aspect mucilagineux.

Au microscope, on constate la présence de nombreux micro-organismes : *Bacterium* et *Micrococcus*, et d'éléments de forme à peu près cylindrique, à parois épaisses, rappelant d'assez loin, par leur aspect, les *Saccharomyces*.

Ces cellules proviennent de la transformation d'articles du mycélium d'un champignon que l'on trouve en grande quantité dans ce liquide et qui constitue ces flocons visibles à l'œil nu.

Ce champignon n'est autre que l'*Aspergillus glaucus*. Nous l'avons déterminé en le faisant fructifier par une culture du mycélium sur des tranches de pomme de terre stérilisées et portées à l'étuve à 30°.

Nous n'avons pas trouvé de cellules de levure normale.

La présence d'éléments si nombreux et si différents dans le liquide de M. Crouzel ne permet pas de dire quel est celui d'entre eux qui est le facteur immédiat de la transformation des sulfates en sulfures. Néanmoins, l'absence de levure, même en voie d'altération, confirme nos conclusions sur la non-transformation des *Saccharomyces*.

Nous nous proposions d'ensemencer avec la *levure sul-*

fhydrogène de M. Crouzel des ballons contenant du sulfate de chaux, mais nous avons constaté qu'après un séjour de quarante-huit heures dans l'étuve à 35° ce liquide ne répandait plus l'odeur de l'hydrogène sulfuré et ne donnait plus avec le nitroprussiate de soude les réactions des sulfures.

II

Composition des eaux sulfureuses sodiques

Avant d'indiquer l'opinion des divers auteurs sur la nature des éléments constitutifs des eaux qui nous occupent, nous pouvons énoncer, d'après Filhol, les caractères auxquels on reconnaît les eaux minérales sulfureuses sodiques.

Elles sont :

1° Thermales et très chaudes en général (il y a cependant des exceptions, l'eau de Labassère a une température de 11°6 (Filhol), de 13°7 (Ganderax);

2° Elles laissent dégager des bulles d'azote et des traces d'hydrogène sulfuré ;

3° Elles contiennent toutes une matière azotée en dissolution;

4° Enfin, elles présentent une réaction alcaline.

La première analyse de ces eaux que nous connaissions est celle faite en 1763 par Campardon, chirurgien-major de l'hôpital de Luchon. Il trouva du soufre, une terre bitumeuse, une huile éthérée volatile, un sel vitriolique, du fer, un sédiment onctueux, et une matière blanche rappelant l'aspect de la pâte à papier.

Cette analyse se ressent évidemment des imperfections des méthodes chimiques d'alors, mais il faut noter la présence de ce sédiment onctueux et de cette matière blanche qui, plus tard, seront reconnus pour la matière azotée organique que l'on retrouve dans toutes les eaux minérales sulfureuses.

En 1766, Bayen reconnaît la présence du foie de soufre sodique.

Nous passons divers auteurs : Longchamps, qui trouve en 1823 un hydrosulfure; Maynes-Lahens, au contraire, un monosulfure, pour arriver à Anglada, qui, en 1827, assigne la composition suivante aux eaux minérales : monosulfure de sodium et carbonate de soude avec de l'azote, une matière organique à laquelle il donne le nom de *glairine*, matière qu'avant lui Longchamps avait reconnue sous le nom de *barégine*, et des sulfuraires. Nous reviendrons plus tard, dans un chapitre spécial, sur la glairine et la sulfuraire.

Fontan, en 1823, analysant ces sources, y trouve un sulfhydrate de sodium.

En résumé, il y a deux opinions en présence sur la nature du composé sulfuré minéralisant les eaux sulfureuses sodiques : celle d'Anglada, qui pense que c'est un monosulfure, et celle de Fontan, qui veut que ce soit un sulfhydrate.

M. Filhol, qui a publié beaucoup de travaux sur les eaux minérales des Pyrénées, admet que c'est un monosulfure qui les minéralise ; mais à la suite de diverses recherches récentes de thermochimie, il a légèrement modifié son opinion. Il nous faut, avant de l'indiquer, parler des expériences entreprises par M. Béchamp en 1866 (1).

Étudiant les eaux sulfurées calciques, M. Béchamp admet la réaction suivante :

$$4\ CaS + 4\ H^2O = 2\ CaO + 2\ H^2O + 2\ Ca(HS)^2$$

Le monosulfure en présence de l'eau est décomposé en chaux et sulfhydrate.

Ce sulfhydrate lui-même, en présence de beaucoup d'eau, se dissocie en ces deux éléments : hydrate de calcium et hydrogène sulfuré gazeux qui se dissout :

$$2\ Ca\ (HS)^2 + 4\ H^2O = 2\ Ca\ (OH)^2 + 4\ H^2S$$

(1) *Journal de pharmacie et de chimie*, 4e série, t. III, et *Annales de chimie et physique*, 4e série, t. XVI.

Ce qui a lieu pour la chaux, M. Béchamp le généralise et l'applique à la magnésie ; il étend sa théorie aux eaux sulfurées sodiques elles-mêmes, en admettant seulement qu'il faut pour décomposer le monosulfure de sodium une plus grande quantité d'eau que pour le monosulfure de calcium.

Il n'y aurait donc pas d'eaux sulfureuses calciques proprement dites, et, quant aux eaux sodiques, M. Béchamp croit avoir démontré, par des expériences dont nous allons dire quelques mots, que, au-dessous de 0 gr. 06 de monosulfure de sodium par litre, celui-ci est dissocié et l'eau contient de l'hydrogène sulfuré en dissolution et de la soude caustique.

C'est à l'aide du nitroprussiate de sodium que M. Béchamp a essayé de démontrer ce fait.

On sait que le nitroprussiate de soude en présence du monosulfure donne une coloration pourpre caractéristique ; or, avec des solutions de monosulfure de sodium peu concentrées, la coloration, au lieu d'être pourpre, est violette ou bleue ; en outre, elle se produit de plus en plus lentement à mesure que le degré de concentration de la solution sulfureuse diminue. Quand la coloration n'apparaît plus instantanément et tourne au violet, M. Béchamp admet que le monosulfure a été dissocié par l'eau. Cela se produit dès que la solution contient moins de 0 gr. 06 de sel dissous par litre. La coloration bleue proviendrait de ce que le nitroprussiate, par sa présence, faciliterait la recombinaison du sulfure. Un alcali ajouté à la solution facilite aussi cette recombinaison et permet d'éloigner la limite extrême où toute coloration n'est plus perceptible.

Telle est résumée la théorie émise par M. Béchamp, théorie qui n'a pas été adoptée couramment, sans doute parce que sa démonstration expérimentale n'a pas paru assez rigoureuse.

Filhol (1) a réfuté ces arguments en s'appuyant sur les faits

(1) *Journal de pharmacie et de chimie*, 4e série, t. XVII.

suivants: On sait que si l'on fait passer un courant d'hydrogène dans une solution d'hydrogène sulfuré, ce dernier est déplacé et entraîné; avec une solution de sulfhydrate de sodium, le phénomène sera plus long à se produire, et avec du monosulfure il faudra un temps plus considérable encore pour arriver à décomposer complètement le produit. Or, d'après Filhol, les eaux sulfurées sodiques réagissent vis-à-vis de l'hydrogène gazeux comme la solution de monosulfure dans l'eau, d'où pour cet auteur la conclusion que ces eaux sont minéralisées par le monosulfure. De plus, une solution d'acide sulfhydrique laisse déposer à la longue du soufre; un sulfhydrate donne des polysulfures et plus tard du sulfate; le monosulfure seul donne un sulfate, il en est de même dans les eaux sulfureuses sodiques.

La thermochimie est venue, par ses expériences, confirmer en partie l'opinion émise par M. Béchamp. En effet, si l'on examine les chaleurs de formation des composés sulfurés sodiques, on voit qu'elles ne diffèrent que de quelques dixièmes pour le sulfhydrate et le monosulfure, ce qui indique l'instabilité du monosulfure et sa facile dissociation.

Thomsen (1) a trouvé les chiffres suivantes pour les deux réactions :

$NaOH$ très diluée $+ H^2S = NaHS$ très diluée $= + 7^{cal.}7$

$2\ NaOH$ très dilué $+ H^2S = Na^2S$ très dilué $= + 7^{cal.}8$

Ce qui indique que si l'on considère l'hydrogène sulfuré comme un biacide, après saturation d'une première acidité pour former du sulfhydrate, il n'y aurait plus qu'un dégagement de chaleur des plus faibles, un dixième de calorie, dans la saturation de la deuxième acidité. Dans ces conditions, le second composé, le monosulfure, n'aurait que très peu de stabilité et tendrait à se transformer en sulfhydrate.

(1) *Encyclopédie chimique* de Frémy, t. III. Sodium.

D'un autre côté, M. Rousseau a observé qu'une dissolution de monosulfure de sodium se décomposerait par l'action de l'acide carbonique.

Si l'on examine en effet les deux réactions thermochimiques :

$$H^2S + NaOH \text{ dilué} = + 7^{cal.}7$$
$$CO^2 + NaOH \text{ dilué} = + 11^{cal.}$$

on en déduit que l'acide carbonique dégageant par sa combinaison avec la soude une quantité de chaleur presque double de celle dégagée dans la formation de sulfhydrate, le carbonate de soude est plus stable et l'acide carbonique peut déplacer l'acide sulfhydrique.

M. Sabatier (1) est arrivé aux mêmes conclusions. Il dit que le sulfure neutre n'existe pas dans les liqueurs diluées ; celles-ci renferment seulement du sulfhydrate de sulfure, qui coexiste avec l'alcali libre.

Il a trouvé aussi que la transformation du sulfhydrate en sulfure neutre par l'alcali ne donne pas lieu à de dégagement de chaleur appréciable en solution diluée à 1 pour 20 d'eau ou à 1 pour 15, tandis qu'en solution plus concentrée, à 1 pour 10 d'eau, il y a un dégagement de + 0 cal. 15 et de + 0 cal. 30 dans une solution de 1 partie de soude dans 9 d'eau.

Nous ne pouvons mieux faire en terminant que citer textuellement l'opinion de Filhol, modifiée, sans doute, par les découvertes de la thermochimie et telle que nous la trouvons dans l'édition posthume de son traité sur les eaux minérales des Pyrénées (2) :

« A mon avis, il y a dans les eaux thermales sulfurées un

(1) *Annales de chimie et de physique*, 5e série, t. XXII. (*Comptes rendus* de l'Académie des sciences, t. LXXXIX, 1879).

(2) *Recherches sur les eaux minérales des Pyrénées*, 1888. (Masson, éditeur à Paris.

peu d'hydrogène sulfuré provenant de la tension de *décomposition* du monosulfure ou du sulfhydrate ou même de l'action simultanée de la silice et de l'eau, un peu de sulfhydrate, un peu de soude caustique et enfin du monosulfure de sodium qui est le composé dominant. »

On voit que Filhol tend à admettre en partie les idées de M. Béchamp. On peut donc dire que l'opinion de Filhol semble être celle qui concorde le mieux avec les idées théoriques que l'on peut se faire des eaux minérales sulfurées sodiques.

Maintenant que nous connaissons les divers éléments chimiques que l'on peut rencontrer dans les eaux que nous étudions, nous allons examiner dans les chapitres suivants les procédés qui ont été proposés et employés pour arriver à connaître exactement la composition d'une eau de cette nature.

III

Analyse des eaux sulfureuses. Sulfhydrométrie.

Il était naturel, pour doser le soufre, de s'adresser aux métaux qui, avec les sulfures alcalins, donnent des sulfures insolubles dans l'eau. Le nombre de ces métaux est considérable. Citons les principaux : mercure, plomb, argent, cuivre, fer, zinc : successivement, ils ont été préconisés par les chimistes.

Grotthus se servait du nitrate d'argent ammoniacal ; le sulfure d'argent est insoluble dans l'eau et l'ammoniaque, tandis que les carbonate, sulfate et phosphate d'argent le sont dans cet alcali. On ne pourra donc trouver dans le précipité avec le sulfure qu'un peu de chaux ou de magnésie precipitée par l'ammoniaque. Pour s'en débarrasser, on porte au rouge le sulfure d'argent, puis on transforme l'argent obtenu en nitrate. On traite le nitrate d'argent par un sulfure alcalin, on obtient ainsi du sulfure d'argent pur, que l'on sèche à une basse température et que l'on pèse. Du poids obtenu on déduit celui du soufre.

Si nous avons exposé en détail cette méthode, c'est qu'elle est une des meilleures et des plus exactes pour avoir la quantité de soufre combiné à l'état d'hydrogène sulfuré, de monosulfure ou de polysulfure.

On a conseillé le cuivre, mais il a l'inconvénient de donner un sulfure qui s'oxyde facilement pendant les lavages.

Filhol adopte l'acétate de zinc, et Réveil le sulfate de cobalt. Ces deux composés donnent des sulfures mêlés à du carbonate. Si l'on emploie l'acide acétique pour laver ces pré-

cipités, l'objection de Lefort, qui dit que ces sulfures sont solubles dans les acides minéraux, tombe d'elle-même. L'acide acétique dissout le carbonate de zinc et de cobalt sans toucher au sulfure.

Cazin préconise le cadmium.

L'acide arsénieux, repoussé par Fontan et Lefort, donne un sulfure jaune; mais il faut avoir le soin d'opérer en solution acidifiée par l'acide chlorhydrique, les eaux sulfureuses étant alcalines. Sans cette précaution on n'obtient pas de précipité, ce qui avait conduit ces auteurs à considérer l'acide arsénieux comme un mauvais réactif des sulfures.

Lefort signale une autre méthode ; après avoir dosé les sulfates, on fait passer le sulfure à l'état de sulfate par un courant de chlore, et on précipite ensuite par le baryum. C'est aussi un procédé indiqué par Pelouze et Frémy (1).

Toutes ces méthodes ne valent pas en rapidité d'exécution, celle que Dupasquier trouva en 1839, et à laquelle il donna le nom de *sulfhydrométrie.*

Elle est basée sur la réaction qui se produit quand on met en présence de l'iode un sulfure ou de l'acide sulfhydrique en solution. Il y a formation d'acide iodhydrique et une certaine quantité de soufre se dépose d'après la formule suivante:

$$M'^{2}S + 2\,I = 2\,IM' + S$$

Dupasquier faisait une solution alcoolique d'iode contenant le dixième du poids atomique de ce métalloïde, soit 12 gr. 7 pour 1000 cc. On sait, par la formule précédente, qu'à 2×127, soit 254 grammes d'iode correspond 32 grammes de soufre.

Depuis la découverte de Dupasquier, les divers auteurs qui se sont occupés de dosages sulfhydrométriques ont modifié cette méthode dans ses détails.

(1) Pelouze et Frémy, *Traité de chimie*, t. II.

Fontan, le premier, signale l'action des hyposulfites sur la solution d'iode ; il se forme du tétrathionate de soude.

$$2\,S^2O^3Na^2 + 2\,I = 2\,INa + S^4O^6Na^2$$

Filhol ayant observé (1) que la solution alcoolique d'iode, en présence des carbonates alcalins contenus dans les eaux minérales sulfureuses, donne de l'iodoforme, il est recommandé de précipiter ces carbonates par du chlorure de baryum. On élimine en même temps les silicates qui, d'après le même auteur, agissent sur la solution d'iode (2).

La température agissant sur le volume occupé par la solution alcoolique d'iode, on la remplace avec avantage par une solution de 12 gr. 7 d'iode dans 12 grammes d'iodure de potassium pour 1000 cc. d'eau. Cette solution est telle que 1 cc précipite 0 gr. 0016 de soufre.

Filhol emploie une solution plus concentrée contenant 20 gr. d'iode et 25 grammes d'iodure de potassium pour 1000 cc. d'eau ; 1 cc. cube correspond à 0 gr. 0025 de soufre.

Généralement on étend cette liqueur au vingtième pour plus d'exactitude, alors 1 cc. correspond à 0 gr. 000125 de soufre précipité.

Pour exprimer la quantité de soufre en *degrés sulfhydrométriques*, on emploie une solution d'iode en contenant 10 grammes pour 1000 cc. de sorte que chaque centimètre cube contient 0 gr. 01 d'iode et précipite 0 gr. 00125 de soufre. Le nombre de centimètres cubes employés indique le degré sulfhydrométrique et, en multipliant par 0,00125 la quantité de soufre.

La liqueur d'iode doit être préparée au moment de s'en servir et avec de l'iode exempt de brome et de chlore. L'iodure de potassium doit être parfaitement neutre.

(1) *Journal de pharmacie et de chimie*, 3e série, t. XLV.
(2) *Annales de la Société d'hydrologie*, t. IX.

Avant d'exposer la méthode de Dupasquier, nous devons rapidement indiquer les divers appareils contenus dans le nécessaire sulfhydrométrique.

Dupasquier indique d'abord un tube gradué de 15 cc. divisé en 30 degrés et chaque degré en dixième de degré. On a alors en employant la liqueur de Filhol (qui contient 20 grammes d'iode pour 1000 cc.) 0 gr. 01 d'iode pour chaque degré, qui est ainsi un degré sulfhydrométrique. Ce tube est en forme de pipette, effilé à son extrémité inférieure et capillaire de façon à laisser écouler le liquide goutte à goutte. On peut le remplacer avantageusement par une burette de Gay-Lussac, divisée en demi-centimètres cubes, puis en dixièmes de degré.

On a dans un flacon une solution normale d'iode et de quoi en préparer, si besoin est, avec un flacon gradué de 100 cc. où l'on ajoutera 2 grammes d'iode et 2 gr. 5 d'iodure de potassium. Il faut avoir le soin, en faisant la liqueur, de n'ajouter l'eau que peu à peu et seulement quand tout l'iode est dissous.

Le nécessaire contient encore une provision d'eau distillée; un flacon de 1|4 de litre jaugé, pour mesurer l'eau à examiner; un vase pour faire l'expérience, un agitateur et enfin de l'amidon pour faire le réactif témoin de l'opération.

L'eau amidonnée se fait en délayant 1 gramme d'amidon dans de l'eau et ajoutant 1|4 de litre d'eau bouillante. Cette liqueur transparente et limpide ne se conserve pas; on a indiqué d'y ajouter du chlorure de sodium à saturation pour faciliter sa conservation (1).

Enfin, pour éviter les calculs, on a construit une table des degrés sulfhydrométriques, indiquant en regard de ces degrés

(1) Cahier des travaux pratiques de chimie de l'École supérieure de pharmacie de Montpellier. — Sulfhydrométrie.

et de la quantité d'iode correspondante, le poids de soufre précipité et l'acide sulfhydrique correspondant exprimé en grammes et en centimètres cubes à $0^{m},76$ de pression.

Si l'on employait la solution alcoolique de Dupasquier, il faudrait faire la correction relative à l'augmentation de volume due à la température. Gay-Lussac a fait une table pour ces changements de volume de l'alcool.

Maintenant que nous connaissons le matériel nécessaire pour faire un essai sulfhydrométrique, nous croyons bon d'indiquer le mode opératoire, tel que Dupasquier l'a décrit :

« Si l'eau minérale à analyser paraît très sulfureuse, ce qu'on reconnaît à son odeur ou par un essai préalable avec une solution de nitrate de plomb, il convient de n'opérer que sur un quart de litre. On verse le liquide avec le moins d'agitation possible dans la capsule de verre ou de porcelaine (1), puis on y ajoute à peu près une cuillerée de solution d'amidon (environ 15 cc.) et on mêle le tout avec l'agitateur, de manière, cependant, à ne pas trop favoriser le contact de l'air, dont l'oxygène altère l'eau minérale.

» Si l'eau paraît faible en composé sulfureux, il convient d'agir sur un litre, et même, si l'eau supposée minéralisée par le soufre ne contient que des traces de ce principe, il faut agir comparativement sur un litre d'eau commune. »

Le sulfhydromètre ou une burette de Gay-Lussac a été préalablement rempli de solution d'iode et l'on a noté le point d'affleurement du liquide, et on prend comme degré celui qui est tangent à la partie inférieure du ménisque. On fait écouler le liquide goutte à goutte.

« Tant qu'il restera des traces de principe sulfuré non encore décomposé par l'iode, la liqueur ne bleuira pas, ou bien l'apparition de la couleur bleue dans quelque point du

(1) Ou dans un simple vase à précipiter.

liquide ne sera qu'instantanée; mais cette couleur apparaîtra subitement dans la masse liquide aussitôt qu'il y aura une seule goutte de solution d'iode en excès.

On examinera alors combien de liqueur d'épreuve aura été employée, ce qui donnera la quantité d'iode, et secondairement par le calcul celle du soufre qui était combiné à l'état de sulfure, de sulfhydrate ou d'acide sulfhydrique libre. »

Tel est le mode opératoire indiqué par Dupasquier.

Sachant qu'il faut un excès d'iode pour voir apparaître la coloration bleue de l'iodure d'amidon, indiquant la fin de l'opération, pourquoi ne pas retrancher un dixième de centimètre cube du nombre trouvé, ce dixième étant en excès? On est d'accord pour admettre que ce dixième de degré compense la petite quantité de produit sulfureux qui dans le transvasement a subi l'action de l'oxygène de l'air et a été décomposé.

On voit par là combien peut être rigoureuse la méthode sulfhydrométrique, il faut toutefois ajouter quelques précautions, qui ont été indiquées postérieurement à la découverte de ce procédé et qui sont des plus utiles si on veut avoir un résultat aussi rigoureux que possible.

Tout d'abord, il me semble inutile de dire que, pour éviter les causes d'erreur inhérentes à toute opération d'analyse quantitative délicate, il faut recommencer plusieurs fois et faire une moyenne des résultats qui concordent le plus; Dupasquier recommandait lui-même de faire cinq dosages au moins.

On sait que la coloration bleue de l'iodure d'amidon disparaît par la chaleur, ceci explique la précaution suivante à prendre avec une eau minérale thermale de 50° à 60°; on doit s'arrêter aussitôt que la moindre teinte bleue se manifeste dans la masse du liquide; par le refroidissement, cette teinte s'accentuera en effet davantage.

Si la température de l'eau à analyser dépassait 70°, il vaudrait mieux la laisser refroidir à l'abri du contact de l'air, car on pourrait ne pas voir apparaître la coloration bleue, indice de la fin de l'opération.

Enfin nous devons parler d'une petite modification au mode opératoire qui a bien sa valeur, si on se souvient de la rapidité avec laquelle les composés sulfurés s'altèrent à l'air.

Après un essai préliminaire, qui donne à peu près la quantité d'iode nécessaire pour précipiter le soufre, on doit, dans les essais suivants, en laisser écouler de la burette, le plus rapidement possible, une nouvelle quantité différant de la première d'un ou deux dixièmes de degré en moins, et voir si la coloration bleue n'apparaît pas. On ne s'expose pas ainsi à faire un dosage trop fort et l'on ne s'arrête qu'après avoir obtenu trois ou quatre résultats concordants. La moyenne de ces derniers est le chiffre définitif qu'il faut prendre comme degré sulfhydrométrique.

Telle est la méthode de Dupasquier, qui est sans contredit celle qui présente le plus d'avantages par sa rapidité d'exécution et son exactitude bien suffisante. On a toujours considéré les méthodes analytiques par liqueurs titrées comme étant plus à la portée de tous, et en tout cas, comme plus facile à exécuter dans un endroit quelconque, en dehors d'un laboratoire. Or, pour les analyses d'eaux sulfureuses, il est de toute nécessité de faire les essais sulfhydrométriques à la source même, l'eau ne se conservant pas en bouteilles. Nous parlerons d'ailleurs, après l'exposé de toutes les méthodes analytiques, de la série des opérations à effectuer dans ces analyses, les unes devant être exécutées à la source même, les autres pouvant être remises à plus tard, et se faire au laboratoire.

Si la théorie de M. Béchamp, théorie résumée plus haut (1),

(1) Voir plus haut, page 26.

était vérifiée, la méthode de Dupasquier ne saurait donner des résultats absolumment exacts, car le monosulfure se trouvant décomposé en hydrogène sulfuré et soude, cet alcali absorberait une partie de l'iode, pour former un sel iodate et iodure (1).

Si l'on ne voulait pas recourir aux liqueurs titrées, il nous paraît que le meilleur procédé, celui qui doit donner des résultats exacts alors même que le sulfure de sodium serait dissocié, est le procédé de Grotthus, par le nitrate d'argent ammoniacal (2).

Nous allons examiner dans le chapitre suivant comment on dose les divers éléments contenus dans les eaux sulfureuses, c'est-à-dire le monosulfure, le sulfhydrate, les polysulfures et l'hyposulfite.

Nous savons, en effet, que l'iode agit aussi bien sur les sulfures que sur l'hydrogène sulfuré et les hyposulfites.

D'un autre côté, on comprend combien il est important de connaître les divers états de combinaison du soufre, sachant que c'est par le contact de l'air et l'altération qui en est la résultante que les eaux minérales primitivement monosulfurées contiennent des polysulfures, des hyposulfites et enfin des sulfates, comme dernier degré d'oxydation.

Nous reviendrons là-dessus en parlant des modifications apportées dans ces eaux par l'embouteillage, le transport, le transvasement et le contact de l'air dans les baignoires ou les bouteilles en vidange, en même temps que nous examinerons les théories qui expliquent le *blanchiment* de certaines sources.

(1) Lefort, *Chimie hydrologique*, p. 643.

(2) Voir plus haut, page 31.

IV

Dosage des monosulfures, sulfhydrates, polysulfures et hyposulfites.

MÉTHODES GÉNÉRALES D'ANALYSE DES EAUX SULFUREUSES

Le nitroprussiate de soude, qui donne une coloration rouge pourpre *immédiate* avec un sulfure alcalin, et ne donne qu'une coloration bleue *lente à apparaître* avec l'hydrogène sulfuré en dissolution en présence de la soude, avait paru à M. Béchamp (1) suffisant pour arriver à reconnaître la présence de l'hydrogène sulfuré que l'on trouve toujours en plus ou moins grande quantité dans les eaux sulfurées sodiques (2). Mais cette méthode défectueuse, même qualitativement, ne saurait fournir un dosage, et l'on a été obligé de recourir à d'autres procédés.

En voici trois principaux :

a) Le premier est basé sur ce que certains métaux, mis en contact avec des solutions contenant de l'acide sulfhydrique, des polysulfures et des monosulfures, agissent en donnant un sulfure : ils font passer les polysulfures à l'état de monosulfures, et décomposent l'acide sulfhydrique en mettant de l'hydrogène en liberté.

Il est facile de comprendre qu'en introduisant trois ou qua-

(1) Voir plus haut, p. 26.
(2) *Ibid.*, p. 29.

tre lames d'argent pur (d'une épaisseur de 1^{mm}, longues de 4 à 5 centimètres sur 1 centimètre de largeur) préalablement pesées, dans un demi-litre d'eau sulfureuse, leur augmentation de poids, après plusieurs jours de contact, donnera le poids de soufre existant primitivement à l'état d'acide sulfhydrique et de polysulfure.

On peut ensuite, par le procédé de Grotthus, avec le nitrate d'argent ammoniacal, déterminer la quantité de monosulfure dans cette eau en partie désulfurée.

b) Le second procédé est basé sur les réactions qui se font entre les composés sulfurés et certains sels métalliques.

Ainsi le sulfate de manganèse agissant sur le monosulfure de sodium donne du sulfure de manganèse et ne se combine pas avec l'hydrogène sulfuré; d'après la formule:

$$Na^2S + SO^4Mn = SO^4Na^2 + MnS$$

Ce sel agit donc comme désulfurant; à chaque molécule de sulfure de manganèse formé correspond une molécule de monosulfure de sodium décomposé.

Les sels de cadmium se combinant au contraire avec tous les composés sulfurés, si on fait agir sur l'eau sulfureuse du nitrate de cadmium, il se forme du sulfure. Connaissant, par le poids du sulfure de manganèse, la quantité de soufre combiné à l'état de monosulfure, connaissant, d'autre part, par le poids du sulfure de cadmium, la quantité totale de soufre combiné à divers états, la différence entre ces deux quantités de soufre donnera le poids du soufre provenant de l'hydrogène sulfuré, des polysulfures et du sulfhydrate existant dans l'eau à analyser.

On emploie du nitrate de cadmium légèrement acide.

c) A côté de ces deux procédés, il en existe un autre, non plus basé sur des réactions chimiques, mais sur une propriété que possède l'hydrogène de déplacer entièrement l'acide sulfhydrique sans réagir sur les sulfures dissous dans l'eau.

A la suite d'un appareil producteur d'hydrogène, on place trois tubes en U contenant: le premier, de l'amiante imbibée d'une solution concentrée de chlorure mercurique ; le second, de la potasse caustique, et le troisième de l'amiante séchée. Ces tubes sont destinés à retenir le peu d'acide sulfhydrique que l'hydrogène pourrait contenir. Dans un flacon à deux tubulures, on met un volume connu de l'eau sulfureuse à analyser, le gaz hydrogène pénètre par un tube plongeant dans le liquide ; par l'autre tubulure se dégage l'hydrogène entraînant l'acide sulfhydrique, qui se rend dans une éprouvette contenant du nitrate d'argent ammoniacal. Du poids du sulfure d'argent formé, on déduit la quantité d'hydrogène sulfuré contenue dans l'eau sulfureuse à l'état de liberté.

Cette méthode-ci ne nous paraît pas absolument rigoureuse, à la longue avec des solutions *étendues* de sulfure de sodium, ce dernier peut être décomposé sous l'action de l'hydrogène gazeux (1).

Comme moyen de reconnaître si l'analyse est bien faite, Lefort (2) indique, connaissant le degré sulfurométrique total, de le comparer au poids de sulfure d'argent donné par le nitrate d'argent ammoniacal dans l'eau naturelle ; ils doivent concorder. Ensuite, déduisant de ce poids celui donné par l'acide sulfhydrique entraîné par l'hydrogène, on peut comparer ce dernier résultat au poids trouvé pour les composés sulfurés autres que l'hydrogène sulfuré et les hyposulfites, s'il y en a.

Nous savons, en effet, que les eaux sulfurées contiennent souvent des hyposulfites provenant de l'altération subie par elles au contant de l'air.

Pour doser ces hyposulfites, la méthode sulfhydrométrique

(1) Quelques expériences faites sur ce point nous permettent de dire qu'on peut prolonger le passage du courant d'hydrogène fort longtemps, sans arriver à chasser tout l'hydrogène sulfuré.

(2) *Chimie hydrologique.*

ne pourrait être employée qu'après s'être débarrassé des autres composés agissant aussi sur l'iode.

Lorsque la quantité d'hyposulfite est suffisante pour être appréciée par la balance, nous proposons le procédé suivant :

Par une solution de nitrate d'argent *ammoniacal*, nous précipitons l'acide sulfhydrique et les sulfures dans un volume connu d'eau minérale. L'hyposulfite d'argent est soluble dans l'ammoniaque. Pour être sûr de le dissoudre complètement, nous lavons sur un filtre le précipité de sulfure d'argent avec de l'eau fortement ammoniacale. Les eaux de lavage sont réunies au liquide décanté.

Ces liqueurs sont chauffées à 100° pendant un temps suffisant pour permettre la transformation de l'hyposulfite d'argent en sulfure qui se précipite.

Après avoir recueilli ce précipité, on le lave avec de l'ammoniaque pour dissoudre les sels d'argent solubles dans ce réactif.

Le sulfure d'argent est séché, puis pesé.

Du poids de ce sulfure d'argent on déduit la quantité d'hyposulfite sachant qu'à Ag^2S correspond $S^2O^3Na^2$, soit 158 d'hyposulfite de soude pour 248 de sulfure d'argent.

Pour avoir un résultat plus exact, l'ammoniaque ayant pu précipiter une petite quantité de bases alcalino-terreuses, on peut dissoudre le sulfure d'argent dans de l'acide nitrique étendu, puis faire un dosage à l'état de chlorure (1). Sachant qu'à Ag^2S correspond 2 AgCl, on en déduira qu'à 287 gr. de chlorure d'argent correspondent 248 gr. de sulfure d'argent ou encore 158 gr. d'hyposulfite de soude.

Voici maintenant la marche générale à suivre, quand on veut examiner une eau sulfureuse et en connaître exactement et complètement les éléments constitutifs.

(1) Frésénius, *Traité d'analyse chimique*, p. 561.

Méthode d'O. Henry

a) Prendre le degré sulfydrométrique.

b) Par de l'argent en poudre, fixer le soufre de l'hydrogène sulfuré libre et ramener les polysulfures à l'état de monosulfures. Peser le sulfure d'argent formé après l'avoir desséché.

c) Prendre à nouveau le degré sulfhydrométrique de l'eau traitée par l'argent.

d) Enfin désulfurer l'eau par l'acétate de zinc, le carbonate de plomb ou un sel de cadmium ; puis titrer par l'iode. On a ainsi la proportion d'hyposulfite.

La quantité d'iode correspondante à l'hydrogène sulfuré, aux monosulfures et polysulfures (agissants comme monosulfures sur l'iode) est donnée par la différence entre les chiffres de la première et de la quatrième opération. Il faut remarquer qu'un seul atome d'iode suffit pour oxyder une molécule d'hyposulfite.

La quantité de monosulfure est obtenue par la différence entre le chiffre du soufre donné par le sulfure d'argent et celui provenant de la troisième opération.

Enfin, ce même poids du sulfure d'argent obtenu dans ce troisième essai donne la quantité de soufre combiné à l'état d'hydrogène sulfuré et de polysulfure.

Méthode de Filhol

C'est celle que ce chimiste a employée dans l'analyse des eaux de Barèges (1) :

a) Essai sulfhydrométrique.

(1) *Annales de la Société d'hydrologie*, t. IX, et *Recherches sur les eaux des Pyrénées*.

b) Précipiter les sulfates par le chorure de baryum, les doser à l'état de sulfate de baryte. Désulfurer l'eau par le carbonate de plomb, qui agit sur les polysulfures, puis transformer le monosulfure en sulfate par un hypochlorite alcalin (exempt de sulfate) ou le permanganate de potassium. Un nouveau dosage de sulfate donné par différence avec le premier la quantité de monosulfure.

c) Doser les hyposulfites par la liqueur d'iode ou à l'état de sulfure d'argent dans l'eau désulfurée par le sulfate de cadmium.

d) Pour avoir la quantité de polysulfures, on peut les transformer en sulfates en opérant comme dans le deuxième essai, mais sans faire agir le carbonate de plomb.

Filhol indique aussi une autre méthode, qui consiste à désulfurer l'eau par l'acétate de zinc et précipiter le monosulfure par le nitrate d'argent.

MÉTHODE DE LEFORT

a) Faire un essai sulfhydrométrique dans l'eau débarrassée par le chlorure de baryum des carbonates et silicates.

b) Par des lames d'argent fixer le soufre de l'hydrogène sulfuré et ramener les polysulfures à l'état de monosulfure.

c) Précipiter par le nitrate d'argent ammoniacal tout le soufre des composés sulfurés autres que les sulfates et hyposulfites.

d) Désulfurer complètement l'eau minérale par le nitrate de cadmium en solution.

e) Par du sulfate manganeux neutre, précipiter le soufre des monosulfure et sulfhydrate.

f) Doser les hyposulfites par le nitrate d'argent ammoniacal.

Avec les résultats fournis par ces diverses opérations, on

peut avoir la quantité des divers éléments sulfureux de l'eau à analyser.

La différence entre les poids du sulfure de cadmium et du sulfure de manganèse nous donnera la quantité d'acide sulfhydrique libre. Le nitrate de cadmium a agi sur tous les composés, le sulfate de manganèse n'a pas précipité le soufre de l'hydrogène sulfuré.

Au lieu de peser le sulfure de manganèse, Lefort indique de le calciner au rouge vif en présence d'acide nitrique, pour le transformer en oxyde mangano-manganique.

L'augmentation de poids des lames d'argent nous donne le poids du soufre combiné à l'état d'hydrogène sulfuré ou de polysulfure. Connaissant déjà la quantité d'acide sulfhydrique libre, nous aurons facilement par un simple calcul la quantité de polysulfures.

La quantité de monosulfure sera donnée par le poids du sulfure d'argent précipité dans l'eau soumise préalablement à l'action des lames d'argent.

Enfin, si du poids du soufre donné par le sulfure de manganèse on retranche celui qui correspond au monosulfure et aux polysulfures (qui agissent toujours comme monosulfures), on aura la quantité de soufre combiné à l'état de sulfhydrate.

Comme contrôle, on doit examiner si les indications données par le sulfure de cadmium et le sulfure d'argent dans l'eau primitive sont concordantes.

Cette méthode est la plus complète et peut donner des résultats assez exacts.

Quelles opérations doit-on effectuer à la source ?

On doit faire à la source même les essais sulfhydrométriques ; on doit aussi recueillir l'eau dans des vases jaugés et y introduire les réactifs propres à chaque essai.

On recueillera les précipités, on effectuera les pesées plus tard, au laboratoire même.

V

De la matière organique et organisée contenue dans les eaux sulfureuses.

Dans le chapitre où nous avons parlé de la composition des eaux sulfureuses, nous avons, en citant les analyses des divers auteurs, parlé d'une substance organique que Bordeux signala le premier en 1746.

Longchamp lui donna le nom de *barégine*, et en 1827 Anglada y substitua le nom de *glairine*, qui avait l'avantage, tout en indiquant l'état amorphe et visqueux de cette matière, d'être plus général que celui de barégine, qui semblait en faire un produit particulier des sources de Barèges.

Dans son Traité sur les eaux minérales des Pyrénées, en 1838, Fontan s'occupe sérieusement de ce corps, qu'il reconnaît complexe; une partie pour lui est particulièrement organique, azotée, amorphe et comme gélatineuse : c'est la *glairine* proprement dite, qu'il nomme *pyrénéine*; l'autre est organisée et spéciale aux eaux sulfureuses, c'est la *sulfuraire*.

Cette opinion, confirmée par les savants qui se sont occupés après lui d'eaux sulfureuses, est parvenue jusqu'à nous.

Nous devons citer le docteur Alibert, qui pense que la barégine n'est que le détritus décomposé de la sulfuraire.

Le docteur Lambron, en s'occupant des eaux de Luchon, reconnaît en plus de cette barégine, qu'il appelle *sulfurine*, une matière propre aux eaux des Pyrénées, la *sulfurose*, qui serait dissoute, et la *sulfuraire*.

Plus tard, en 1836, M. Séguier fils, toujours à Luchon, étudiant la même matière, qu'il nomme *luchonine*, croit reconnaître qu'elle provient des sulfuraires.

Filhol, dans son Traité de 1853, étudie ces mêmes produits; pour lui, la sulfuraire est une vraie conferve.

Cazin (1), deux ans plus tard, essaie, dans un Mémoire important, de résumer et d'élucider cette question. Il admet trois espèces de matières organiques, outre le corps organisé, sulfuraire de Fontan :

1° Une *sulfhydrine*, correspondant à la sulfurose dissoute de Lambron ;

2° Une *sulfo-mucose* (glairine muqueuse d'Anglada) ;

3° Une *sulfo-diphtérose* (glairine membraneuse du même auteur).

La première, invisible même au microscope, donnerait aux eaux sulfureuses leur onctuosité particulière.

Les deux autres forment un magna glaireux très transparent, que l'on a comparé au corps vitré de l'œil, à des glaires d'œuf, à un mucilage épais de graines de lin. Au microscope, c'est une substance amorphe, sous la forme de filaments transparents.

M. le professeur Léon Soubeiran a étudié tout particulièrement cette question (2).

Adoptant le nom plus général de glairine, il reconnaît que cette substance se trouve toujours dans les eaux sulfureuses, dont elle est une caractéristique, c'est une substance organique amorphe.

A côté d'elle se trouve la sulfuraire, qui est une substance organisée. La présence de sulfuraire dans une eau n'entraîne pas avec elle la présence de glairine ; ces deux substances,

(1) *Journal de pharmacie et de chimie*, 3e série, tome XX.

(2) *Journal de pharmacie et de chimie*, 3e série, tomes XXXIII et XXXIV.

généralement associées, peuvent exister indépendamment l'une de l'autre.

La sulfuraire serait une véritable plante appartenant à la classe des Algues. Elle se distinguerait des *Oscillatoria* par l'absence de mouvements spontanés.

D'après les observations de MM. Kutzing et Robin, elle appartiendrait au genre *Hygrocrocis*, ce serait l'*Hygrocrocis nivea*.

Etudiant les diverses sources, M. Soubeiran trouve à Amélie l'*Oscillatoria elegans*, d'Agardh, et un ver particulier qu'il nomme *Anguilula Angladæ*.

Toutes les variétés de glairine d'Anglada sont représentées dans ces sources : floconneuse, membraneuse, fibreuse, muqueuse.

A la Preste, la glairine est muco-membraneuse. A Moligt, il reconnaît des cristaux de soufre déposés sur des parties de glairine.

A Olette, la glairine a une couleur rouge *saumonée*, il y a dans ces sources des *Cypris*, des *Anabaïna*, des *Oscillatoria* des *Ulothrix*.

Le dernier auteur qui se soit occupé de la même question est M. Joly, professeur à Toulouse (1). Nous ne croyons pouvoir mieux faire que de rapporter les expériences qu'il a faites pour déterminer la nature de ces divers produits spéciaux aux eaux sulfureuses.

La sulfuraire serait pour lui le *Leptomitus vitreus* d'Agardh, elle a été décrite pour la première fois par Fontan qui la rangeait parmi les conferves. Elle se présente sous forme de houppes, mèches, panaches, qui sont constitués par des filaments qui ne dépassent pas en épaisseur un à deux μ et en longueur quelques centimètres.

(1) *Annales de chimie et de physique*, 5e série, t. XXX.

La couleur de la sulfuraire est variable, tantôt brunâtre ou rougeâtre, tantôt d'un beau vert. Ces aspects divers proviennent, soit des dépôts de sulfure de fer, soit d'une conferve conjuguée (*zygnema*) qui est entremêlée avec les filaments de la sulfuraire, car sa couleur propre est d'un blanc parfait.

La sulfuraire étant un être organisé peut et doit vivre, il lui faut pour cela le contact de l'air, de l'eau, courante de préférence, et une température ni trop basse (pas au-dessous de 10°) ni trop élevée (pas au-dessus de 50°).

C'est sur la nature de ce produit que les auteurs divergent le plus. M. Filhol, en tendant des fils dans une baignoire où de l'eau thermale de Luchon était mêlée à de l'eau froide naturelle, vit les fils se recouvrir de sulfuraires qui plus tard tombèrent au fond de la baignoire. Il en concluait que l'eau froide paraissait nécessaire à sa production, les germes étant apportés par l'eau minérale employée.

Faut-il classer la sulfuraire dans le règne animal ou végétal; les uns ne l'ayant jamais vue se mouvoir pensent qu'il s'agit d'un végétal, tandis que les autres et M. Joly est du nombre l'ayant vue se mouvoir à la façon des *Oscillaires* la classent à cette limite si mal définie du règne animal et du règne végétal.

Les eaux sulfureuses contenant de vrais oscillaires l'opinion de M. Joly pourrait être combattue par cet argument, qu'il a confondu les sulfuraires avec celles-là; mais la couleur blanche de la sulfuraire trouvée dans la barégine de Barèges lui paraît caractéristique, les oscillaires étant vertes.

La sulfuraire devrait donc être rangée dans le règne animal. Ce serait, non une conferve, mais un oscillaire (*Oscillatoria sulfurea*), si la réalité de ses mouvements est bien constatée et si on admet que la locomotion est une preuve incontestable de l'animalité.

En tout cas, il paraît plus sûr de lui assigner une place dans

ce monde des infiniment petits, qui sont à la limite des deux règnes, végétal et animal, et qui en forment, pour ainsi dire, la transition.

La *barégine* de Longchamp ou *glairine* d'Anglada, est un produit de nature complexe, qui semble résulter de l'union d'une matière glaireuse (celle que Cazin appelle *sulfo-mucose* et *sulfo-diphtérose* et que Lambron avait dénommée avant lui *sulfurine*) avec des produits organiques et organisés, parmi lesquels se range en première ligne la sulfuraire.

Nous savons que l'aspect sous lequel se présente la barégine est variable presque à l'infini, elle est membraneuse, fibreuse, floconneuse ou en filaments, suivant les sources qui l'ont contenue.

Elle contient souvent des Diatomées, elle peut même ne pas contenir du tout de produits organiques ou organisés et former de la sulfurine pure de Lambron.

Sa couleur est aussi changeante que son état d'agrégation, depuis le blanc jusqu'au noir, en passant par le rouge plus ou moins vif et le vert plus ou moins clair. Il faut ajouter de suite que cette variabilité tient aux produits différents qui l'imprègnent et lui donnent leur couleur par ce mélange, le blanc et le jaune clair proviennent du soufre, le rouge et le brun de l'oxyde ferrique, et le noir du sulfure de fer.

M. Léon Soubeiran a montré en outre que, le plus souvent, cette couleur provenait des animalcules et des végétaux microscopiques qui y sont mêlés. Nous ne pouvons, dans ce travail trop restreint, les énumérer tous ; mais il a trouvé qu'à chaque couleur particulière correspondait un végétal ou un animalcule spécial.

Ceux que l'on rencontre le plus fréquemment sont :
l'*Oscillatoria elegans*, l'*Anabaïna smaragdina;* l'*Ulothrix vichyensis*, le *Closterium lineola*, le *Phanoglene Filholi*, pour la couleur verte.

Le rouge de sang proviendrait du *Monas Dunalii.*

Enfin le rose, pour MM. Ed. Filhol et Joly, proviendrait du *Protococcus nivalis*, qui rougit la neige des Alpes, et que ces auteurs ont trouvé dans la barégine de Barzun.

La barégine complexe, d'après Cazin, possède une odeur, quand elle est fraîche, rappelant celle de la charcuterie, mais en se décomposant elle acquiert une odeur nauséabonde, rappelant celle des excréments en putréfaction.

L'origine de la barégine ou glairine complexe n'est pas encore élucidée; certainement la sulfuraire en forme la plus grande part, mais on y trouve, comme nous l'avons dit, des *vibrions*, des *monades*, des *vers*, des *infusoires ciliés*, des *conferves*, etc.

Cependant Filhol a trouvé la glairine dans des eaux qui ne contenaient pas trace de sulfuraire, ce qui indique l'indépendance de ces deux substances. Par conséquent on ne peut pas admettre, comme le voulait le docteur Alibert, que la barégine provient uniquement de la décomposition des sulfuraires et n'est formée que par ses détritus.

En 1882, MM. Etard et Olivier(1) ont étudié les *Beggiatoa* et ont observé que ces algues jouissent de la propriété de fixer du soufre dans l'intimité de leurs tissus. Ils ont montré, en outre, que les *Oscillaria* et les *Ulothrix* agissent de même.

Tout récemment, en 1888, M. Winogradsky (2) a étudié, sous le nom de Sulfobactéries, certains organismes vivant dans les eaux sulfureuses.

Il décrit deux groupes: des *sulfobactéries incolores* et des *sulfobactéries rouges*.

Nous nous contenterons d'énumérer les divers genres reconnus et différenciés par cet auteur.

Dans le premier groupe, deux genres: *Beggiatoa* et *Thiotrix*.

(1) *Comptes rendus de l'Académie des sciences,* tome XCV, 1882.

(2) Winogradsky, *Zur morphologie und physiologie der Schwefelbacterien.* Leipzig, 1888, analysé par M. Gay dans *Gaz. des sc. méd. de Montp.*, 1890, p. 67.

Dans le deuxième, douze genres : *Thiocystis*, *Thiocapsa*, *Thiosareina*, *Lamprocystis*, *Thiopedia*, *Amœbobacter*, *Thiothece*, *Thiodictyon*, *Thiopolycoccus*, *Chromatium*, *Rhabdochromatium* et *Thiospirillum*.

Mais ce qui a pour nous plus d'intérêt, c'est l'étude de la physiologie de ces sulfobactéries (1).

Ces organismes vivent aux dépens de l'hydrogène sulfuré ; ils oxydent ce composé et du soufre mou se dépose dans l'intérieur de leurs cellules. Ils meurent quand l'hydrogène sulfuré vient à leur manquer. Enfin, ils oxydent aussi le soufre et donnent des sulfates.

Au début, l'hydrogène sulfuré étant nécessaire à la vie de ces sulfobactéries, ce composé provient, d'après M. Winogradsky, de la réduction des sulfates en sulfures.

Hoppe Seyler a démontré, en 1886, que la réaction :

$$CH^4 + SO^4Ca = CO^3Ca + H^2S + H^2O$$

se produisait quand des matières organiques se putréfiaient en contact avec du sulfate de chaux. C'est par cette même réaction que Winogradsky explique la présence de l'hydrogène sulfuré primitif nécessaire aux *Beggiatoa*.

Les conclusions de cet auteur sont originales en ce point qu'il n'admet plus, comme ses prédécesseurs, que le soufre contenu dans l'organisme des *Beggiatoa* provient d'une réduction ; au contraire, ces sulfobactéries oxyderaient l'hydrogène sulfuré, et le soufre déposé. Enfin, les sulfures proviendraient des matières putréfiées.

Nous avons essayé, dans ce chapitre, de résumer ce que l'on a écrit sur la nature, l'origine et la composition de la matière organique et organisée des eaux sulfureuses. La présence de cette matière organique est une propriété caractéristique de ces eaux.

(1) *Journal de pharmacie et de chimie*, 5e série, tome XVIII.

VI

Des altérations des eaux sulfurées après leur sortie de la source.

Nous parlerons tout d'abord des altérations qui surviennent par suite du contact de l'air et du refroidissement ; puis de celles provenant de l'embouteillage et du transport.

Tandis que certaines eaux, celle de Luchon, par exemple, présentent le phénomène de *blanchiment* avec une intensité remarquable, d'autres, comme celles de Cauterets, blanchissent fort peu. Les premières sont donc très rapidement altérées dans leur constitution, tandis que les secondes le sont bien moins vite.

Voici comment les divers auteurs ont voulu expliquer le blanchiment.

Campardon (1), qui a étudié un des premiers ces eaux, attribuait ce phénomène à la présence d'une matière azotée, la sulfuraire, qui donnait aussi à ces eaux leur onctuosité.

Bayen admet l'action de l'air et du carbonate de sodium.

Anglada rapporte ce phénomène aux altérations dues à l'oxygène de l'air.

Fontan, le premier, donne une explication chimique. L'hydrogène sulfuré donnerait un sulfhydrate dissous dans l'eau sur lequel réagirait l'oxygène et l'acide carbonique de l'air atmosphérique ; il se formerait un polysulfure, puis de l'hyposulfite de soude, du carbonate de soude et du soufre serait

(1) Voir plus haut, page 25.

précipité, ce qui rendrait ces eaux opaques. Ces réactions sont expliquées par les formules suivantes :

$$2\,(NaHS) + O = Na^2S^2 + H^2O$$
$$2\,Na^2S^2 + 3\,O^2 = 2\,S^2O^3\,Na^2$$
$$\text{et } Na^2S^2 + H^2O + CO^2 = Na^2\,CO^3 + H^2S + S$$

Filhol attribue à la silice en liberté le pouvoir de réagir sur les composés sulfurés pour précipiter du soufre. Le blanchiment est expliqué par la réaction suivante :

$$SiO^2 + Na^2S + O = SiO^3\,NA^2 + S$$

Ce soufre en présence du monosulfure donne des polysulfures, qui ensuite laissent déposer du soufre. Filhol a remarqué que ce sont les eaux de Luchon et d'Ax contenant le plus de silice libre qui blanchissent le plus, tandis que celles de Cauterets avec la même quantité de monosulfure ne blanchissent pas, parce que la silice y est combinée à l'état de silicate. A Barèges, les eaux ne blanchissent pas, il se forme simplement des polysulfures : il faut un excès de soufre pour qu'il se dépose, ce qui n'arrive pas dans ces eaux.

Cette théorie nous paraît la plus vraisemblable en tenant compte de l'action de l'oxygène et de l'acide carbonique, comme le veut Fontan.

Deux autres auteurs ont émis des hypothèses à peu près similaires ; le premier, M. Bertrand fils, admet que l'oxygène de l'air donne des acides sulfureux et sulfhydrique, qui en réagissant l'un sur l'autre précipitent du soufre :

$$2\,(SO^2) + H^2S = SO^4\,H^2 + S\ (1).$$

Le second, M. Aubergier, pense que l'oxygène de l'air donne

(1) Cette réaction n'exprime pas le phénomène qui se passe réellement. Il y a formation d'acide pentathionique d'après la formule : $5\,SO^3\,H^2 + 5\,H^2\,S = S^5\,O^6\,H^2 + 9\,H^2\,O + S^5$. (Wurtz, *Dict. de chimie*, tome II, p. 1622.)

un hyposulfite, puis un sulfite, que l'acide carbonique décomposerait, on aurait alors en présence de l'acide sulfureux libre et de l'acide sulfhydrique qui réagiraient comme précédemment.

Pour M. Poggiale fils, le silicate de soude et l'acide carbonique réagissant, on aurait de la silice, qui décomposerait le monosulfure avec dépôt de soufre.

D'après ce que nous venons de voir, si on ajoute à une eau sulfureuse de l'eau aérée et chargée de carbonates, le blanchiment sera plus rapide. C'est ce que l'on observe à Luchon, où pour donner les bains on ajoute de l'eau froide à l'eau sulfureuse. Ceci explique comment ces sources et celles de Cauterets et de Bonnes, avec le même degré de sulfuration, sont employées en thérapeutique pour des affections différentes ; les premières contiennent surtout des polysulfures et des hyposulfites, les secondes en ont fort peu.

Il ne faudrait pas conclure que toutes les sources jaillissent sans avoir subi d'altération primitive; à Cadéac, une source jaillit avec une couleur jaune verdâtre de polysulfure de sodium.

Examinons maintenant ce qui a rapport à l'embouteillage et au transport

Cet embouteillage doit être fait à une température aussi voisine que possible de + 15°, la température moyenne de l'eau. On a proposé de refroidir par des serpentins entourés d'eau froide les sources thermales. Il a été reconnu que les eaux embouteillées ainsi perdent bien moins de leur principe sulfuré.

Les bouteilles doivent être tenues couchées pour éviter qne l'air n'arrive en contact avec l'eau par le bouchon que la dessiccation empêche de fermer hermétiquement.

On a de tout temps essayé de faire l'embouteillage en remplissant la bouteille, au préalable, d'un gaz inerte. A ce propos

nous pouvons rapporter les expériences faites par Lambron, sur les eaux de Luchon (1).

Les expériences portèrent sur deux sources :

La source du *Pré n° 1*, dont la température est de 51° et la quantité de monosulfure de sodium, à la source, de 0g. 0839 ; et l'eau de la source *Grotte supérieure* (température 55°) avec 0 gr. 0491 de sulfure.

Ces deux eaux furent embouteillées le 8 octobre 1859 dans des récipients remplis préalablement l'un de gaz carbonique, l'autre d'azote, le troisième ne contenant que de l'air atmosphérique.

La source du Pré n° 1 fut analysée le 5 octobre 1864, cinq ans plus tard, et les résultats furent les suivants (la température du laboratoire étant de 20°) :

	Sulfure de sodium	Perte °/₀
	—	—
Eau embouteillée sous l'air atmosphérique...	0,0454	46
— le gaz carbonique....	0,0110	87
— le gaz azote.....	0,0699	17

La source de la Grotte supérieure, analysée le 25 octobre de la même année par Filhol, à la température de 16°, fournit :

	Sulfure de sodium	Perte °/₀
	—	—
Eau embouteillée sous l'air atmosphérique...	0,0381	21
— le gaz carbonique....	0,0036	93
— le gaz azote.....	0,0441	11

On peut en conclure que, tandis que les eaux embouteillées sous le gaz azote ne perdent presque rien de leur principe sulfuré, malgré leur température élevée au griffon, avec l'acide carbonique, elles le perdent presque en entier. La

(1) *Annales de la Société d'hydrologie*, t. XI.

théorie pouvait le faire prévoir, l'acide carbonique décomposant les sulfures.

La difficulté de se procurer à bon marché du gaz azote n'a pas fait entrer ce procédé dans la pratique journalière.

M. François, ingénieur, avait eu l'idée de se servir de récipients analogues à des ballons en caoutchouc ou en baudruche, que l'on aurait réduit à leur plus petit volume, pour les vider d'air, avant de les remplir.

Les eaux sulfureuses perdent donc après leur mise en bouteilles, l'eau de Labassère froide perd bien moins que les sources très chaudes. Des eaux exposées pendant vingt-quatre heures dans des bouteilles en vidange et non bouchées ont perdu de 69 à 85 pour 100 de leur principe sulfuré (Filhol).

Certains auteurs ont cru observer pour certaines eaux une sursulfuration. On ne peut l'expliquer par une réduction des sulfates par la matière organique. Ces sulfates, en effet, sont en trop petite quantité généralement, et, de plus, les autres sources sulfatées, mises en bouteilles avec précaution et dans un état de pureté satisfaisant, ne répandent pas plus tard d'odeur sulfureuse. Il faut que les eaux sulfureuses soient mal captées et reçoivent des matières organiques autres que celles qu'elles contiennent normalement.

D'ailleurs, nous savons que la sulfhydrométrie peut donner des résultats inexacts et qu'il vaut mieux recourir au procédé par le nitrate d'argent ammoniacal. Si l'on opère ainsi après avoir désulfuré les eau par l'acétate de zinc, par exemple, on ne trouve plus d'eau contenant après l'embouteillage plus de sulfure qu'à la sortie de la source (1).

Les eaux sulfureuses ne subissent pas d'altération appréciable de la part des rayons lumineux et solaires (2).

(1) Lefort, *Annales d'hydrologie*, t. XV.
(2) *Ibid.*, t. IX.

Les eaux sulfureuses sodiques se trouvent presque toutes en France, on en connaît fort peu à l'étranger, et la région des Pyrénées les contient toutes, sauf deux en Savoie et une en Corse.

Voici, par ordre alphabétique, les principales sources avec quelques renseignements sur chacune.

Amélie-les-Bains
(Pyrénées-Orientales, arrondissement de Céret)

Altitude: 278 mètres. Sources sulfurées sodiques, température de 20° à 61°. Il y a plus de vingt sources.

Voici le tableau des principales:

		Température	Na^2S °/₀₀
Grand Escaldadou (Hôpital militaire)...		61°	0 gr. 012
Fontaine Manjolet.....		43°	0 013
Source de l'établissement Lamerbessière.		61°	0 016
Source Arago.....		60°	0 016
Source Amélie.....		46°	0 088
Source Hygie.	Employées	32°	
Source de la Galerie.	en	20°	
Source Bouis.....	boisson.....	36°	

Amélie, par le grand nombre de ses sources et leur température élevée (40° et 60°), est une station des plus importantes du groupe des Pyrénées-Orientales. De plus, sa situation climatérique en fait une station d'hiver ce qui la distingue de beaucoup d'autres villes d'eaux des Pyrénées, où les malades

ne peuvent se rendre qu'en été par suite de l'altitude élevée de ces sources.

D'après les médecins qui se sont occupés de ses eaux, Amélie devrait être rapprochée des sources sulfureuses calciques pour son action énergique due à sa haute température plutôt qu'à la quantité des principes sulfurés qu'elle contient.

Argelès-Gazost (*Hautes-Pyrénées, arr. d'Argelès*)

Cette station comprend quatre sources sulfurées sodiques d'une température moyenne de 12°5 à 13°. Ce sont des eaux froides.

L'analyse faite par O. Henry indique comme composition :

	gr.
Sulfure de sodium.....	0,0320 par litre.
— de calcium.....	0,0036
Chlorure de sodium.....	0,4000
Iodures et Bromures alcalins.....	0,0101
Sulfate de sodium.....	0,0100

Ce qui les caractérise, c'est tout d'abord la présence d'une quantité assez notable de bromures et iodures alcalins (ce qui leur a fait donner par O. Henry le nom d'eau sulfurée sodique iodo-bromurée), ensuite leur basse température, fait assez rare pour être noté. L'eau de la source *Burgade* qui est exportée, se conserve très bien en bouteille. Depuis quelques années, un établissement a été construit à Argelès, et on emploie l'eau chauffée pour les bains et les douches.

Les indications thérapeutiques sont les mêmes que celles des autres sources sulfurées ; affections des voies respiratoires, scrofule et maladies chirurgicales.

Ax (*Ariège, arrondissement de Foix*)

Situées à 710 mètres d'altitude, ses sources sont fort nombreuses, un certain nombre même ne sont pas utilisées. Leur température varie de 24° à 77°.

D'après Alibert, qui s'est occupé tout particulièrement de ces eaux, certaines sources ne seraient pas sulfureuses et ne renfermeraient pas de barégine, tandis que d'autres, bien que sulfureuses, pourraient contenir ou même ne pas contenir cette barégine.

Les trois établissements portent les noms de *Couloubret*, *Teich* et *Breilh*.

D'après Filhol (1851), la source du *Couloubret* contiendrait $0_{gr},272$ de principes solides par litre, dont $0_{gr},0148$ de monosulfure de sodium ; la source *des Canons* $0^{gr},021$ du même sel et la source *Viguerie* de l'établissement du *Teich*, $0_{gr},020$.

Il y aurait, d'après le même auteur, de l'hydrogène sulfuré libre dans ces eaux.

Avec les eaux de Luchon, les eaux d'Ax forment un groupe à part, caractérisé par leur variété en température, sulfuration et degré d'altération et de dégénération, ce qui est d'un grand intérêt dans le traitement des maladies de la peau, où il faut employer des sources variées, ce que l'on n'obtient pas souvent par le simple coupage ou le refroidissement.

Les eaux d'Ax présentent le phénomène du *bleuissement*, degré inférieur sans doutes du *blanchiment* observé dans les sources de Luchon.

Bagnères-de-Bigorre (*Hautes-Pyrénées, chef-lieu d'arr.*)

Altitude : 578 mètres.

C'est sans contredit la plus importante des stations thermales sulfureuses, pour sa richesse et sa variété en sources

minérales. Nous avons ici réunies cinquante-huit sources qui ne sont pas seulement sulfurées sodiques, mais encore sulfurées calciques, sulfatées calciques et ferrugineuses.

La température de ces sources varie de 18° à 51°. Les principales sources de Bagnères-de-Bigorre sont surtout sulfatées calciques. La *Reine* contient sur $2_{gr},5818$ de minéralisation, $1_{gr},95$ de sulfate de chaux, et $0^{gr},282$ de sulfate de magnésie. La source *Pinac* est sulfurée calcique avec $0_{gr},79$ de sulfate de chaux pour $1^{gr},945$ de résidu salin.

La source sulfurée sodique est située à Labassère, à huit kilomètres de Bagnères. Elle y est transportée et on l'emploie en bains en la chauffant dans des appareils spéciaux avec l'eau de la source *Théas*, qui marque 51°2 centig. La source Labassère marque 11°6 (Filhol), ou 13°75 (Ganderax). Filhol a trouvé $0^{gr},0464$ de monosulfure de sodium, et Poggiale $0^{gr},040$ par litre.

Cette eau se conserve dans le transport et après l'embouteillage, c'est ce qui résulte des expériences faites par Fontan, Filhol, O. Henry ; Fontan l'aurait même vue se conserver seize mois.

Si nous insistons sur ce détail, c'est que Labassère doit être placée en première ligne avant Cauterets, les Eaux-Bonnes, puisqu'elle permet le traitement des affections pulmonaires à distance, tandis que les autres sources perdent la presque totalité de leur principe actif par le transport et surtout par le refroidissement.

Barèges (*Hautes-Pyrénées, arr. d'Argelès*)

Altitude : 1280^{m}.

Sulfurée sodique. Température de 18° à 44°25.

Voici la liste des principales sources avec leur teneur en principes sulfureux :

	Température	Na^2S ‰
Grande-Douche ou Tambour	44°25	0 gr. 040
Nouvelle Gency	33°5	0 gr. 038
Bain-Neuf	38°2	0 gr. 035
L'Entrée	43°9	0 gr. 034
Ancienne Gency	37°6	0 gr. 027
Polard	37°	0 gr. 025
Dassieux	37°8	0 gr. 025
Source du Fond	36°	0 gr. 024

On voit que toutes ces sources sont assez chargées en principes sulfurés et ne diffèrent que par quelques milligrammes.

A 500 mètres de Barèges se trouve la source de Barzun, qui contient 0 gr. 029 de sulfure de sodium par litre avec une température de 29°5.

M. Schlagdenhauffen a trouvé de l'arsenic dans certaines sources, en quantité très faible, 0 mgr. 50 par litre dans la source du *Tambour*, 0 mgr. 15 dans celle de l'*Entrée* et 0 mgr. 04 dans celle de *Barzun*.

Filhol considère les eaux de Barèges comme les plus stables et les classe après Labassère et avant celles de St-Sauveur, Bonnes et Cauterets. Dans son *Étude sur les eaux minérales des Pyrénées*, il dit: « Ce qui contribue encore beaucoup au maintien de l'élément sulfureux pendant la durée des bains, c'est que la plupart des eaux de Barèges ayant une température voisine de celle du corps humain sont administrées sans mélange d'eau froide; aussi, quoique les eaux de Barèges soient beaucoup moins sulfureuses que la plupart de celles de Luchon, les bains qu'on y donne sont-ils presque toujours aussi riches en sulfure de sodium que ceux de cette dernière localité. »

Ce qui manque aux sources de Barèges, c'est cette variété

dans les températures et les degrés de sulfuration que l'on rencontre à Luchon et à Cauterets. C'est pourquoi les eaux de cette localité sont presque exclusivement employées au traitement de la scrofule, des maladies des os et des anciennes blessures.

Cadéac (*Hautes-Pyrénées, arr. de Bagnères-de-Bigorre*)

Cinq sources sulfurées sodiques, température variant de 12° à 15°6..

La richesse en sulfure est de 0 gr. 077 pour la source principale. Nous signalons cette station comme une des plus riches en principe sulfuré après Challes, Guagno, et à côté de Luchon (*source du Pré n° 1*).

Ces eaux sont employées contre les dermatoses.

Cauterets (*Hautes-Pyrénées, arr. d'Argelès*)

Altitude 992 mètres.

Les sources de cette station sont nombreuses, elles son sulfurées sodiques et leur température varie de 20° à 60°.

Citons les principales avec leur degré de sulfuration d'après Filhol:

	Température	Na^2S par litre
Pauze nouveau	45°	0 gr. 9285
César	48°4	0 0239
Les œufs	60°	0 0192
La Raillère	38°	0 0177
Manhourat	50°	0 0114

M. Wilm ayant fait une analyse récente de ces eaux (1886), nous allons la reproduire (1).

(1) *Journal de pharmacie et de chimie*, 5e série, t. XIII.

	SOURCE CÉSAR	SOURCE ESPAGNOLS	SOURCE RAILLÈRE
Température	47°	46°	39°
Monosulfure de sodium	0g0243	0g0219	0g0205
Hyposulfite de sodium	0.0119	0.0158	0.0090
Silicate de sodium	0.0281	0.0245	0.0241
Silicate de magnésium	0.0020	0.0021	0.0029
Silicate de calcium	0.0130	0.0134	0.0165
Silice en excès sur ces silicates	0.0454	0.0476	0.0414
Sulfate de sodium	0.0282	0.0320	0.0334
Sulfate de potassium	0.0064	0.0068	0.0057
Chlorure de sodium	0.0656	0.0682	0.0484
Chlorure de lithium	traces	traces	
Oxyde de fer	traces	traces	0.0008
Matière organique	0.0292	0.0120	0.0240
TOTAL	0.2541	0.2393	0.2267

M. Wilm a trouvé aussi des traces d'iode, de brome, de borates, de phosphates, d'ammoniaque et de sulfarsénite de sodium.

La Société des Eaux de Cauterets expédie depuis peu l'eau de Mauhourat désulfurée, cette eau est alors employée comme eau de table, à cause de ses propriétés digestives dues aux silicates qu'elle contient. La désulfuration est obtenue par l'exposition à l'air et le refroidissement.

EAUX-BONNES (*Basses-Pyrénées, arrondissement d'Oloron*)

Cette station très renommée pour la cure des maladies des voies respiratoires et de la phtisie pulmonaire est située à 790 mètres d'altitude ; ses sources sont sulfurées sodiques ; leur température varie de 12°8 à 32°.

On y trouve sept sources ; la *source Vieille* a été analysée

par Filhol qui y a trouvé 0 gr. 0214 de monosulfure de sodium par litre et des traces de sulfure de calcium.

Les médecins reconnaissant aux Eaux-Bonnes des propriétés stimulantes et excitantes que n'ont ni les eaux d'Amélie, ni celles de Cauterets, ni celles de Luchon.

L'analyse ne peut expliquer ces effets physiologiques, les Eaux-Bonnes étant d'ailleurs fort peu riches en sulfure ; Filhol avait pensé que l'on pourrait les rapporter à la présence des traces de sulfure de calcium ; son opinion n'a pas prévalu.

Les Eaux-Bonnes perdent beaucoup par le transport et sont inférieures en ce point aux eaux de Labassère et de Gazost.

Eaux-Chaudes (*à 4 kilomètres des Eaux-Bonnes*)

Altitude 680 mètres.

Six sources, température de 16°5 à 36°4. Leur degré de sulfuration varie de 0 gr. 009 pour la plus sulfurée à 0 gr. 0053 pour la moins chargée du même principe.

Ces eaux se rapprochent, au point de vue thérapeutique, des eaux de Saint-Sauveur et de certaines sources de Luchon et de Cauterets.

Elles se distinguent des sources de Bonnes par leur moindre teneur en sulfure. On ne les emploie que dans les cas d'affection des voies respiratoires, sans doute à cause du voisinage des Eaux-Bonnes, dont elles sont le complément.

Escaldas (*Pyrénées-Orientales, arrondissement de Prades*)

Sources sulfurées sodiques.

En voici l'analyse, d'après Anglada :

	Sources Colomer (46°)	Merlat (33°1)
Sulfure de sodium	0gr.0333 par litre.	indét. par litre.
Carbonate de soude	0 0274 —	0gr.0479 —
— de potasse	0 0117 —	» —
— de chaux	0 0003 —	0 0064 —
— de magnésie	0 0005 —	» —
Chlorure de sodium	0 0064 —	0 0218 —
Sulfate de soude	0 0181 —	0 0945 —
— de chaux	0 0003 —	» —
Silice	0 3900 —	0 0261 —
Glairine	0 0075 —	0 0261 —
Perte	» —	0 0070 —
Total	0 1445 —	0 2298

LUCHON (*Haute-Garonne, arrondissement de St-Gaudens*)

Altitude 628 mètres.

Comprend des sources sulfurées sodiques (temp. 17° à 61°) et quatre sources ferrugineuses.

Les sources sulfurées sodiques sont au nombre d'une cinquantaine et elles sont distinguées en sources *inférieures* et *supérieures*. Les premières jaillissent dans l'intérieur de l'établissement, tandis que l'on trouve les secondes dans des galeries souterraines d'une longueur assez considérable et taillées dans des roches schisteuses silicatées et micacées.

Nous ne pouvons énumérer les diverses sources, il suffit de savoir que la source du Pré, une des plus sulfurées, contient 0 gr. 077 de sulfure de sodium par litre et que l'on trouve aussi des sources n'en contenant pas plus de 0 gr. 006 par litre.

Récemment, M. Wilm a fait l'analyse de certaines sources, il trouve que la quantité d'acide carbonique n'est pas négligeable dans ces eaux ; voici ses résultats :

(1) *Journal de pharmacie et de chimie*, 5e série, t. XIV.

	SOURCE BAYEN	SOURCE REINE	SOURCE BOSQUET	SOURCE PRÉ N° 1
Acide carbonique combiné	0g0379	0g0352	0g0528	0g0357
Acide carbonique libre	0.0144	0.0110	»	0.0243
Sulfure de sodium	0 0763	0.0544	0.0586	0.0753
Hyposulfite de sodium	0.0038	0.0057	0 0019	0.0045
Chlorure de sodium	0.0911	0.0772	0.0780	0.0984
Carbonate de sodium	0.0315	0.0074	0 0419	0.0315
Carbonate de calcium	0 0113	0 0267	0.0205	0.0108
Carbonate de magnésium	0.0017	0.0053	»	traces
Silicate de magnésium	»	»	0.0080	»
Silice libre ou en excès	0.0933	0 0670	0.0748	0.0899
Sulfate de sodium	0.0062	0.0456	0.0290	0.0037
Sulfate de potassium	0.0091	0.0079	0.0110	0.0167
Oxyde de fer	0.0021	0.0031	0.0009	0.0010
Alumine	»	»	0.0003	»
TOTAL PAR LITRE	0.3264	0.3003	0.3249	0.3298
Résidu séché à 180°	0.3460	0.3164	0.3290	0.3582
Température	64°5	57°5	44°	62°

Il y a encore des traces d'iode, de lithium, de cuivre, d'ammoniaque, de manganèse, d'acide phosphorique ; pas de traces d'arsenic.

Bien que placées sur une même parallèle orographique que Cauterets, les eaux de Luchon se distinguent de celles-là par la silice, qui est libre au lieu d'être combinée en silicates.

Certaines sources étant fort peu abondantes sont réunies ensemble pour l'alimentation des bains et des douches.

Les eaux de Luchon sont celles qui présentent le plus manifestement le phénomène du *blanchiment*, dû au dépôt de soufre.

Ces sources s'adressent plus particulièrement aux maladies diathésiques : herpétisme, scrofule, rhumatisme et syphilis. On ne les emploie pas dans la cure de la phtisie.

Molitg (*Pyrénées-Orientales, arrondissement de Prades*)

La source *Llupia n° 1* contient 0 gr. 0436 de sulfure de sodium par litre, d'après Anglada; 0 gr.02 seulement, d'après le docteur Roux. Sa température est de 37°5. On l'a surnommée *Bain de délices*, sans doute à cause de sa grande onctuosité.

Employées en bains, ces eaux augmentent l'appétit et provoquent la diurèse. Elles rappellent les sources de la Preste et de Saint-Sauveur. On les emploie aussi dans les dermatoses aiguës.

Olette (*Pyrénées-Orientales, arrondissement de Prades*)

D'après Bouis, ces eaux contiendraient en moyenne, 0 gr. 0301 de sulfure par litre ; d'après M. Wilm, leur sulfuration varierait de 0 gr. 014 à 0 gr. 023. La température est variable entre 27° et 79°4. Les plus chaudes sont les plus riches en principes sulfurés.

Il y a encore à Olette des sources d'eau sulfureuse dégénérée, contenant du nitrate de sodium.

Conviennent surtout dans les cas de rhumatisme nerveux, de gastralgies et de névroses.

La Preste (*Pyrénées-Orientales, arrondissement de Céret*)

Sources sulfurées sodiques. Température de 37° à 44°6. Ces eaux sont employées dans les maladies des voies urinaires: gravelle urique, catarrhe urinaire, néphrite chronique.

Elles ne contiennent que 0 gr. 0127 de sulfure par litre, d'après Anglada ; 0 gr. 0156, d'après Roux.

Saint-Sauveur (*Hautes-Pyrénées, arr. d'Argelès*)

Altitude : 770 mètres.

Cinq sources sulfurées sodiques. Température de 19° à 35°.

La source *des Bains* a une minéralisation de 0 gr. 25, avec 0 gr. 0218 de sulfure de sodium, 0 gr. 07 de chlorure de sodium et 0 gr. 07 de silicate de soude, de la matière organique et du gaz azote en abondance. Elle ne se distingue pas des autres sources du groupe central des Pyrénées. Par sa matière organique, elle a les qualités physiques de Molitg et des autres eaux des Pyrénées-Orientales.

La source de la Hontalade, remarquable par ses conferves roses, contient 0 gr. 0199 de sulfure, sa température est de 22°. C'est la source la plus employée en boisson.

On remarque, à Saint-Sauveur, la bonne conservation du principe sulfureux, ce qui paraît tenir plus au bon aménagement des conduits et cabinets de bains qu'à la constitution chimique de l'eau.

Employée dans les névroses et les rhumatismes, l'eau de cette station a une action des plus manifestes sur l'appareil utéro-ovarien.

Le Vernet (*Pyrénées-Orientales, arr. de Prades*)

Altitude : 620 mètres.

Onze sources réparties dans deux établissements.

Les principales sont :

Celle des *Anciens Thermes* (température 54°8), avec 0 gr. 059 de sulfure de sodium par litre (Anglada) ;

Celle de *Saint-Sauveur* (température 45°3), avec 0 gr.0406 de sulfure par litre (Bouis) ;

La source *Ursule* (température 41°8), contenant 0 gr. 0129 de sulfure (O. Henry);

Et la source *du Torrent* (température 39°2), avec 0 gr.042 du même sel (Buran).

On range les eaux du Vernet dans le groupe des eaux sulfureuses de moyenne activité. Elles sont employées dans les cas de rhumatisme, de scrofule et de blessures.

Bien que situées en dehors de la région pyrénéenne que nous avons voulu étudier plus particulièrement, nous allons indiquer, comme complément de la liste des eaux sulfurées sodiques situées en France, les sources de Challes et de Marlioz, en Savoie.

Challes (*Savoie, arr. de Chambéry*)

Eaux sulfurées sodiques bromo-iodurées. Température de 11°5 à 12°.

	gr. par litre
Azote	traces légères
Sulfure de sodium	0.2950
Sulfate de soude	0.0730
Sulfate de chaux, peu	
Carbonate de soude	0.1377
Chlorure de sodium	0.0814
Chlorure de magnésium	0.0100
Bromure de sodium	0.0100
Iodure de potassium	0.0099
Silicate de soude	0.0410
— d'alumine	0.0380
A reporter	0.6960

	gr. par litre
Report	0.6960
Carbonate de chaux	0.0430
— de magnésie	0.0300
— de strontiane	0.0010
Phosphate de chaux	0.0200
— d'alumine	0.0200
Sulfure de fer (avec un peu de manganèse)	0.0015
Matières organiques azotées	0.0220
Perte	0.0325
Total	0.8660

Cette eau est remarquable par sa teneur en sulfure, qui est triple de celle de Guagno (Corse), (la plus chargée après

Challes) et par la présence simultanée de bromure et d'iodure en quantité notable.

L'eau de Challes est employée surtout en dehors de la station thermale ; elle se conserve bien, vu la grande quantité de sels qu'elle contient.

MARLIOZ (*à 2 kilom. d'Aix-en-Savoie*)

Eau froide 14° avec 0 gr. 067 de sulfure par litre.

Enfin, pour terminer, citons les eaux de GUAGNO (*Corse, arr. d'Ajaccio*), qui contiendraient, d'après Poggiale, 0 gr. 106 de sulfure de sodium par litre.

VIII

Essai thérapeutique

Les eaux sulfurées sodiques répondent à deux indications médicales principales : les affections des voies respiratoires et les affections diathésiques à manifestations cutanées.

Tandis que certaines sources sont exclusivement employées pour la guérison de la phtisie pulmonaire, des bronchites chroniques, des laryngites et des angines, les autres le sont dans la cure des dermatoses herpétiques, scrofuleuses, syphilitiques et du rhumatisme.

Les premières sont les sources des Eaux-Bonnes, de Cauterets, d'Amélie, de Labassère. Les secondes sont celles de Luchon, d'Ax, de Challes, de Marlioz, de Cadéac

Si nous voulons expliquer cet emploi thérapeutique par la composition chimique de ces diverses sources, nous voyons que, tandis que les premières, bien que très actives médicalement, contiennent peu de sulfure de sodium, les secondes sont fort chargées de ce principe.

Voici, en effet, une liste de ces sources avec leur teneur en monosulfure :

Amélie	0 gr.	016	par litre.	Marlioz.....	0 gr.	067	par litre.
Cauterets.....	0	017	—	Cadéac.....	0	077	—
Eaux-Bonnes...	0	021	—	Luchon(Pré n° 1)	0	078	—
Barèges.....	0	041	—	Guagno	0	106	—
Labassère..... ..	0	046	—	Challes.... ...	0	295	—

Il semblerait, d'après ce rapprochement que, si le sulfure de sodium est le principe actif de ces eaux, ce sont les moins chargées qui ont les effets les plus énergiques.

Qu'il nous soit permis de rappeler ici la théorie de M. Béchamp (1), théorie admise en principe par Filhol. Le monosulfure de sodium, serait dissocié en ses éléments, hydrogène sulfuré et soude, dans toute solution contenant moins de 0 gr. 060 de ce sel par litre. Ce phénomène s'effectuerait donc dans les sources de la première catégorie, dans celles qui s'adressent à la cure des maladies des voies respiratoires et de l'appareil pulmonaire : Labassère, Barèges, Eaux-Bonnes, etc.

Celles de la deuxième catégorie, Challes, Cadéac, Marlioz, etc. ; plus chargées en sulfure le contiendraient intact de toute décomposition.

Ne serait-ce pas à leur plus facile absorption par la voie stomacale que les sources peu chargées en sulfure devraient leur efficacité si grande dans les maladies pulmonaires?

Cette hypothèse paraît assez curieuse pour qu'on nous pardonne d'en faire mention sans pouvoir donner des preuves de sa réalité.

Si la théorie de M. Béchamp était un jour confirmée par des expériences chimiques plus probantes que celles qu'il fit à ce sujet, et si nous avions pu nous-même arriver à pareil résultat, on pourrait admettre deux sortes d'eaux minérales sulfurées sodiques : les unes contenant du sulfure de sodium en dissolution, agiraient par voie externe épidermique en bains et douches dans les maladies du système cutané, liées ou non à une diathèse ; les autres, qui seraient plutôt sulfhydriquées-sodiques que sulfurées sodiques, contenant de l'hydrogène sulfuré et de la soude, agiraient par voie stomacale dans les maladies de l'appareil pulmonaire liées ou non à la tuberculose. On sait, d'ailleurs, que si on fait des injections sous-cutanées intra-veineuses de solution d'acide sulfhydrique à un animal, on observe presque aussitôt l'élimination de

(1) Voir plus haut, page 26.

ce corps à l'état gazeux par la muqueuse pulmonaire. Les eaux sulfhydriquées-sodiques agiraient de même, l'absorption stomacale étant des plus rapides, elles passeraient dans le torrent circulatoire pour ainsi dire en nature.

Ces quelques mots sur l'emploi en thérapeutique des eaux sulfurées sodiques, d'après la nature des composés qui les minéralisent, sont la conclusion que nous avons cru pouvoir ajouter à l'étude rapide de ce groupe de médicaments.

Vu :
Montpellier, le 11 juillet 1891.
P. le Directeur,
L'Assesseur,
Léon SOUBEIRAN.

Vu et permis d'imprimer :
Montpellier, le 11 juillet 1891.
Le Recteur de l'Académie,
GÉRARD.

LISTE DES PRÉPARATIONS

Acide azotique pur.
Chaux sodée.
Sulfocyanate de potassium.
Monosulfure de sodium.
Sublimé corrosif.
Oxyde de chrome anhydre.
Nitrite de potassium.
Teinture d'aloès.
Extrait de jusquiame.

INDEX BIBLIOGRAPHIQUE

Berzélius. — Traité de chimie.

Pelouze et Frémy. — Traité de chimie.

Wilm et Hanriot. — Traité de chimie.

Frésénius. — Traité d'analyse chimique.

Lefort. — Chimie hydrologique.

Anglada. — Mémoires sur les Eaux minérales sulfureuses.

Lecocq. — Les eaux minérales considérées dans leurs rapports avec la chimie et la géologie.

Petrequen et Socquet. — Eaux minérales.

Durand-Fardel. — Traité des eaux minérales.

Filhol. — Recherches sur les eaux minérales des Pyrénées, 1888. (Masson, éd. Paris).

Wurtz. — Dictionnaire de chimie.

Durand-Fardel. — Dictionnaire des eaux minérales.

Jaccoud. — Dictionnaire de médecine (Eaux minérales).

Frémy. — Encyclopédie chimique, t. III. — Sodium.

Berthelot. — Mécanique chimique.

Annuaire des eaux minérales de France.

Comptes rendus des séances de l'Académie des sciences, t. LXXXIV, 1877 ; LXXXIX, 1879 ; XCV, 1882.

Journal de pharmacie et de chimie :

3e série (1842-1864), tomes II , XX, XXXIII, XXXIV, XLV.

4e série (1865-1879), tomes III, XVII, XXV.

5e série (1880 et suiv.), tomes VII, XIII, XIV, XVIII, XXIII.

Annales de chimie et de physique :

4e série (1864-1873), tome XVI.

5e série (1874-1883), tomes XXII, XXX.

Annales de la Société d'hydrologie médicale de Paris, tomes IX, XI, XV.

Gazette hebdomadaire des sciences médicales de Montpellier, 1890, p. 67.